

# METHOD OF FORMING FINE PATTERN

**Publication number:** WO03036390

**Publication date:** 2003-05-01

**Inventor:** TORIUMI MINORU (JP); YAMAZAKI TAMIO (JP);  
WATANABE HIROYUKI (JP); ITANI TOSHIRO (JP);  
ARAKI TAKAYUKI (JP); KOH MEITEN (JP); ISHIKAWA  
TAKUJI (JP)

**Applicant:** SEMICONDUCTOR LEADING EDGE TEC (JP); DAIKIN  
IND LTD (JP); TORIUMI MINORU (JP); YAMAZAKI  
TAMIO (JP); WATANABE HIROYUKI (JP); ITANI  
TOSHIRO (JP); ARAKI TAKAYUKI (JP); KOH MEITEN  
(JP); ISHIKAWA TAKUJI (JP)

**Classification:**

- **International:** **G03F7/004; G03F7/039; G03F7/004; G03F7/039;**  
(IPC1-7): G03F7/039; H01L21/027

- **European:** G03F7/004F; G03F7/039C; G03F7/039C1

**Application number:** WO2002JP10243 20021002

**Priority number(s):** JP20010307520 20011003

**Also published as:**

EP1439422 (A1)  
US2004248042 (A1)

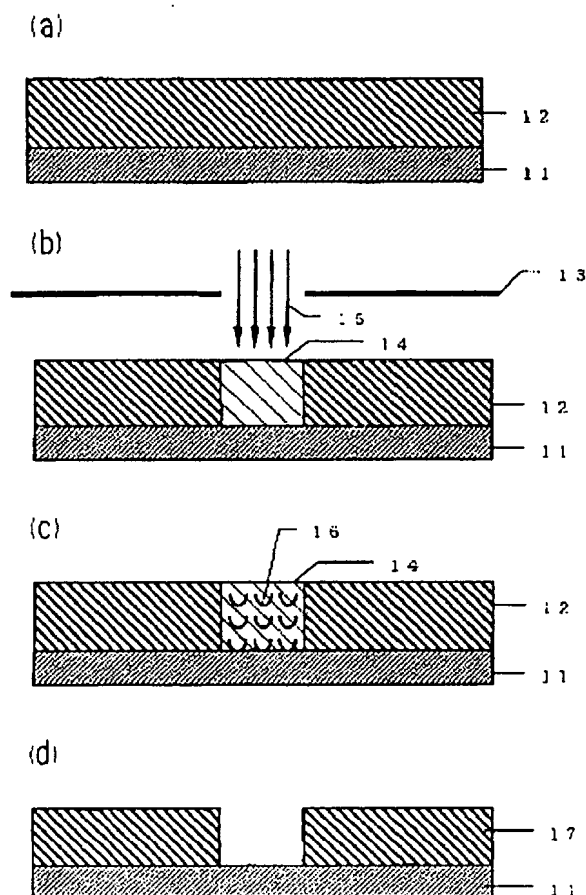
**Cited documents:**

JP2002169287  
JP2002155117  
JP2001296662  
JP2001081141  
WO0067072  
more >>

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO03036390

A method of forming a fine resist pattern which includes the step of forming on a substrate a photosensitive layer from a photosensitive composition comprising at least a compound which generates an acid upon irradiation with light and a fluoropolymer, wherein the fluoropolymer is represented by the formula 1: -M1-M2-A1- 1 wherein structural unit M1 is a structural unit which is derived from a fluoromonomer and in which any of the carbon atoms constituting part of the polymer main chain has at least one fluorine atom bonded thereto structural unit M2 is a structural unit comprising an aliphatic ring structure incorporated in the polymer main chain structural unit A1 is a structural unit derived from a monomer copolymerizable with the structural units M1 and M2 and the fluoropolymer has an acid-reactive substituent Y.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年5月1日 (01.05.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/036390 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, H01L 21/027  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/10243  
(22) 国際出願日: 2002年10月2日 (02.10.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2001-307520 2001年10月3日 (03.10.2001) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社半導体先端テクノロジーズ (SEMICONDUCTOR LEADING EDGE TECHNOLOGIES, INC.) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番地1 Ibaraki

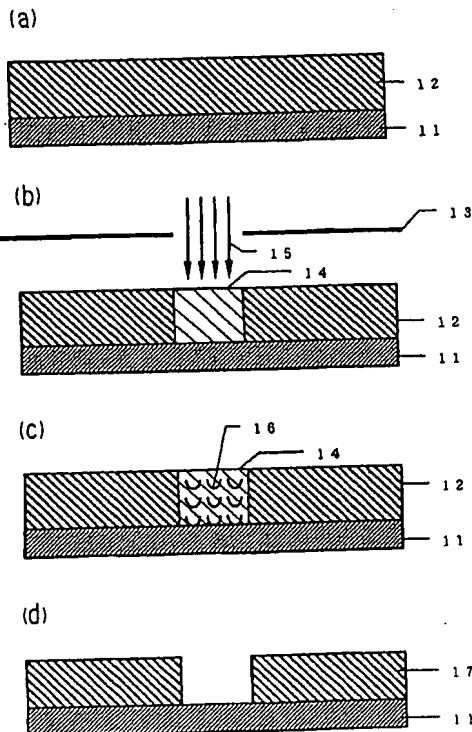
(JP). ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).

- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鳥海 実 (TORI-UMI, Minoru) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 山崎 民雄 (YAMAZAKI, Tamio) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 渡辺 裕之 (WATANABE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP). 井谷 俊郎 (ITANI, Toshiro) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県つくば市小野川16番地1 株式会社半導体先端テクノロジーズ内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING FINE PATTERN

(54) 発明の名称: 微細パターン形成方法



(57) Abstract: A method of forming a fine resist pattern which includes the step of forming on a substrate a photosensitive layer from a photosensitive composition comprising at least a compound which generates an acid upon irradiation with light and a fluoropolymer, wherein the fluoropolymer is represented by the formula (1):  $-(M1)-(M2)-(A1)-$  (1) wherein structural unit M1 is a structural unit which is derived from a fluoromonomer and in which any of the carbon atoms constituting part of the polymer main chain has at least one fluorine atom bonded thereto; structural unit M2 is a structural unit comprising an aliphatic ring structure incorporated in the polymer main chain; structural unit A1 is a structural unit derived from a monomer copolymerizable with the structural units M1 and M2; and the fluoropolymer has an acid-reactive substituent Y.

[続葉有]

WO 03/036390 A1



荒木 孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 高 明天 (KOH, Meiten) [KR/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 石川 卓司 (ISHIKAWA, Takuji) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:

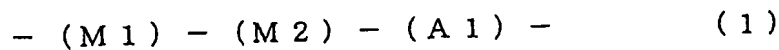
— 国際調査報告書

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 N Sビル Osaka (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

基板上に、少なくとも、光の照射により酸を発生する化合物と含フッ素重合体とを含む感光性組成物を用いて感光性層を形成する工程を含む微細レジストパターンの形成方法であって、該含フッ素重合体が、式 (1) :



(式中、構造単位M1は含フッ素単量体に由来する構造単位であって、ポリマー主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子が結合した構造単位、構造単位M2はポリマー主鎖に脂肪族環構造を有する構造単位、構造単位A1は構造単位M1及びM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位であり、この含フッ素重合体は酸反応性の置換基Yを有する) で示されるレジストパターンの形成方法。

## 明 細 書

### 微細パターン形成方法

#### 技術分野

本発明は、 $F_2$ レーザー光のような短波長の露光光に対する高い透明性と耐エッチング性を兼ね備えた材料を用いた実用性の高い感光性組成物をレジストとして用いる微細パターン形成方法に関する。

#### 背景技術

半導体集積回路をはじめとする各種の電子部品は超微細加工が必要とされ、その加工技術にはレジストが広く用いられている。また、電子部品の多機能化、高密度化に伴い、形成されるレジストパターンの超微細化が求められている。こうした超微細化パターンの加工に用いられるレジストとしては、例えば特開昭63-27829号公報などに開示されているような化学増幅型レジストが挙げられる。

この化学増幅型レジストは、ポジ型とネガ型とに大別することができる。

ポジ型の化学増幅型レジストは、例えばアルカリ可溶性樹脂と溶解抑止剤と酸発生剤との3成分、またはアルカリ可溶性樹脂に溶解抑止効果を有する基（保護基）を導入したものと酸発生剤との2成分を含有する組成物であり、未露光の状態では、溶解抑止基によってアルカリ現象液への溶解性が抑えられている。

基板上に形成されたレジスト膜に光、X線または高エネルギー電子線等を照射すると、露光部においては酸発生剤が分解して酸が発生し、さらに、露光後加熱処理を施すことにより、この酸が触媒として作用して溶解抑止剤が分解される。そこで、溶解抑止剤が分解された露光部を現像液で溶解

除去することにより、所定のレジストパターンを形成でき、最終的には、形成したレジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層をエッチングすることにより所望の回路パターンを形成することができる。

こうしたレジストを用いてパターンを形成する際の露光装置としては、通常ステッパーと呼ばれる縮小投影型露光装置が一般に用いられる。近年の電子部品の多機能化、高密度化の飛躍的な進行に伴って、より微細な回路が要求されるので、形成されるパターンの微細化が必要となってきた。

前述したような露光装置では、光学像を基板に投影して加工が行なわれるため、その解像性の限界は露光に用いる光の波長に依存している。より微細な加工を行なうために露光に用いる光源の短波長化が進んでおり、来たるべきギガビットメモリ時代以降のデバイスの製造には、真空紫外領域の光、波長157 nmのF<sub>2</sub>レーザーを光源とすることが主流となるのは必須である。したがって、F<sub>2</sub>レーザーを露光光源として用いて、微細パターンの形成可能な化学増幅型レジストの開発が始まっている。

しかしながら、従来のレジスト用ポリマーは波長157 nmのF<sub>2</sub>レーザー光に対する吸収が大きく、かかる材料を用いた感光性組成物の露光にF<sub>2</sub>レーザー光を用いた場合には、露光がレジストの基部まで十分な量到達しないため、基板上に形成された感光性組成物の深さ方向に均一な露光ができず、解像性を高めることが困難であった。

これら透明性不足の問題を解決するために、波長157 nmのF<sub>2</sub>レーザー光に対して吸収が小さいフッ素系ポリマーをレジスト用のポリマーとして使用することが検討されている (Journal of Photopolymer Science and Technology (Vol. 12, No. 4 (1999) 561-569)、WO00/17712、WO00/67072、特開2000-321774公報など)。

また一方、得られたレジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層にエッチングを施して所望の回路パターンを形成するためには、レジストポリマーに十分な耐ドライエッチング性が必要である。

従来より、レジスト用ポリマーの耐ドライエッチング性に関しては、そのポリマー構造との関係について種々検討がなされており、いくつか経験的な関係式が提案されている。

大西らは、フッ素を含まない従来のレジストポリマーの耐エッチング性についてそのエッチング速度は、大西パラメーターと呼ばれる数式 (X-2) :

$$N_T / (N_C - N_O) \quad (X-2)$$

( $N_T$ : 総原子数、 $N_C$ : 炭素原子数、 $N_O$ : 酸素原子数)

に比例することを示している (J. Electrochem. Soc. 130, 143 (1983))。

また、R. R. Kunz (Proc. SPIE 2724, 365 (1996)) や大藤 (Proc. SPIE 3333, 595 (1998)) らは環状炭化水素構造を含むポリマーの耐エッチング性について経験的な関係式を提案している。

一方、フッ素原子を含むレジストポリマーについての耐エッチング性はあまり検討されていなかったが、最近、岸村らがフッ素原子を有する特定のフッ素ポリマーについて検討し、そのエッチング速度は、数式 (X-3) :

$$N_T / (N_C - N_O - N_{F'}) \quad (X-3)$$

( $N_T$ : 総原子数、 $N_C$ : 炭素原子数、 $N_O$ : 酸素原子数、 $N_{F'}$ : フッ素原子数)

に比例し、フッ素原子が耐エッチング性を低下させることを示唆した (第48回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 737, 29a-ZD-

6 (2001. 3. ) )。

しかしながら、主鎖を構成する炭素原子にフッ素原子が結合した（主鎖にフッ素原子を有する）含フッ素ポリマーの耐エッチング性について、構造との関係は十分に検討されていない。

つまり、真空紫外領域の光に対する高い透明性と耐ドライエッチング性を兼ね備えたレジスト用フッ素ポリマーの好ましい構造は見出せていない。

#### 発明の開示

本発明は、このような従来課題を解決するために新たな知見に基づいてなされたもので、 $F_2$ レーザー光のような短波長の露光光に対する高い透明性と耐エッチング性を兼ね備えた材料を用いた実用性の高い感光性組成物をレジストとして用いる微細パターン形成方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行なった結果、主鎖を構成する炭素原子にフッ素原子が結合した（主鎖にフッ素原子を有する）特定の含フッ素ポリマーとドライエッチング速度との間に経験則的な関係を見出し、その結果、フッ素含有率が高いにも関わらず耐ドライエッチング性が良好なレジスト用含フッ素ポリマーを見出した。

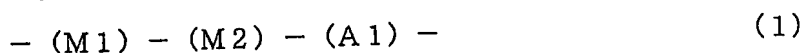
すなわち、種々の含フッ素ポリマーについて耐ドライエッチング性の検討を行なった結果、従来、フッ素原子を導入すると耐ドライエッチング性が低下すると考えられていたことが、主鎖にフッ素原子を有する特定の含フッ素ポリマーについては、特定の部位にフッ素原子をより多く導入することで、驚くべきことに特異的に耐ドライエッチング性の向上が図れることを見出した。

その結果、 $F_2$ レーザー光のような短波長の露光光に対する高い透明性と耐エッチング性を兼ね備えたこれらの含フッ素ポリマーを使用する本発

明の微細パターン形成方法によると、半導体デバイスとして実用性の高い微細な回路パターンを得ることができる。

すなわち本発明は、基板あるいは基板上の所定の層の上に、少なくとも、光の照射により酸を発生する化合物と含フッ素重合体とを含む感光性組成物を用いて感光性層を形成する工程と、前記感光性層の所定の領域にエネルギー線を照射して露光する工程と、前記露光後の感光性層を熱処理する工程と、前記熱処理後の感光性層を現像処理して、前記感光性層に露光部分または未露光部分を選択的に除去して微細パターンを形成する工程とを含む微細レジストパターン形成方法であって、

該含フッ素重合体が、式(1)：



(式中、

構造単位M1は含フッ素単量体に由来する構造単位であって、ポリマー主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子が結合した構造単位、

構造単位M2はポリマー主鎖に脂肪族環構造を有する構造単位、

構造単位A1は構造単位M1およびM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位であり、

構造単位M1、M2およびA1のいずれか少なくとも1つに酸反応性の官能基Yを有する)で示され、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A1を0～98モル%含む含フッ素重合体であって、かつ

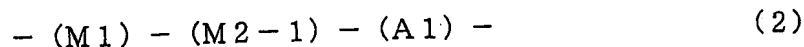
含フッ素重合体を構成する全原子の組成平均原子数を $N_T$ 、炭素原子の組成平均原子数を $N_C$ 、酸素原子の組成平均原子数を $N_O$ 、含フッ素重合体を構成するフッ素原子のうちポリマー主鎖と脂肪族環構造を形成する炭素原子に結合したフッ素原子の組成平均原子数を $N_F$ としたとき( $N_T$ 、 $N_C$ 、

$N_o$ および $N_F$ の算出方法は後述する)、数式(X) :

$$N_T / (N_C - N_o + 4N_F^2) \leq 2.0 \quad (X)$$

の関係を満たすことを特徴とする微細レジストパターン形成方法に関する。

含フッ素重合体としては、式(2) :



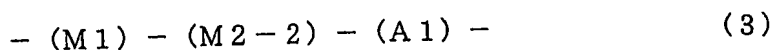
(式中、

構造単位M2-1はポリマー主鎖に脂肪族単環構造を有する構造単位、

構造単位M1、A1は式(1)と同じであり、

構造単位M1、M2-1およびA1のいずれか少なくとも1つに酸反応性の官能基Yを有する)で示され、構造単位M1を1~99モル%、構造単位M2-1を1~99モル%、構造単位A1を0~98モル%含む含フッ素重合体であることが好ましい。

また、含フッ素重合体が、式(3) :



(式中、

構造単位M2-2はポリマー主鎖に脂肪族複環構造を有する構造単位であって、脂肪族環構造を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子および/または炭素数1~10のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基が結合した構造単位、

構造単位M1、A1は式(1)と同じであり、

構造単位M1、M2-2およびA1のいずれか少なくとも1つに酸反応性の官能基Yを有する)で示され、構造単位M1を1~99モル%、構造単位M2-2を1~99モル%、構造単位A1を0~98モル%含む含フッ素重合体であつてもよい。

さらに、構造単位M1が炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位であつて、主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少な

くとも1つのフッ素原子が結合した単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する構造単位、特にテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する構造単位であることが好ましい。

また、含フッ素重合体の各原子が、数式(X2)：

$$N_F / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 1.50 \quad (X2)$$

の関係を満たすことが好ましい。

前記エネルギー線としては、F<sub>2</sub>レーザー光、ArFレーザー光、KrFレーザー光、高エネルギー電子線、高エネルギーイオンビームまたはエックス線を用いることができる。

本発明はまた、基板あるいは基板上の所定の層の上に、上記の方法により微細レジストパターンを形成したあと、この微細レジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層をエッチングすることにより所望の回路パターンを形成することを特徴とする微細回路パターン形成方法にも関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の微細パターン形成方法を工程に沿って示す断面図である。

図2は、実験例3で得られたパラメータ(X-1)と耐ドライエッチング性との関係をプロットしたグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

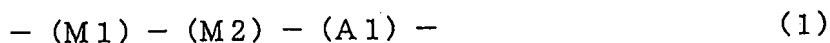
本発明の前提となる化学増幅型レジストには、ポジ型とネガ型とがある。ポジ型の化学増幅型レジストには、例えば、アルカリ可溶性樹脂に溶解

抑止効果を有する基（保護基）を導入したものと酸発生剤との2成分を基本的に含有し、さらに要すれば溶解抑止剤を含有する組成物がある。このようなポジ型の化学増幅型レジストでは、未露光の状態では、保護基（さらには溶解抑止剤）によってアルカリ現象液への溶解性が抑えられている。

本発明はこのような感光性組成物に、精細な微小回路パターン形成のために、F<sub>2</sub>レーザー光のような短波長の露光光に対して透明性が高く、かつ耐ドライエッチング性の良好な、特定の選択された含フッ素重合体を含むことを基本とするものである。

まず本発明の微細パターン形成方法において使用する含フッ素重合体について説明する。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体は、前記式（1）：



（式中、

構造単位M1は含フッ素単量体に由来する構造単位であって、ポリマー主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子が結合した構造単位、

構造単位M2はポリマー主鎖に脂肪族環構造を有する構造単位、

構造単位A1は構造単位M1およびM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位であり、

構造単位M1、M2およびA1のいずれか少なくとも1つに酸反応性の官能基Yを有する）で示され、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A1を0～98モル%含む含フッ素重合体であって、かつ

含フッ素重合体を構成する全原子の組成平均原子数をN<sub>T</sub>、炭素原子の組成平均原子数をN<sub>C</sub>、酸素原子の組成平均原子数をN<sub>O</sub>、含フッ素重合体

を構成するフッ素原子のうち、ポリマー主鎖と脂肪族環構造を形成する炭素原子に結合したフッ素原子の組成平均原子数を $N_F$ としたとき、数式(X) :

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 2.0 \quad (X)$$

の関係を満たすことを特徴とする。

つまり、主鎖にフッ素原子を少なくとも1つ有する構造単位M1と、主鎖に環構造を有する構造単位M2とを必須成分としており、かつ、含フッ素重合体中に酸と反応して解離または分解する官能基Yを有する重合体である。

本発明者らは、これら含フッ素重合体について耐ドライエッチング性を検討した結果、ドライエッチング速度と下式のパラメーター(X-1) :

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \quad (X-1)$$

(式中、 $N_T$ 、 $N_C$ 、 $N_O$ 、 $N_F^2$ は数式(X)と同じ)

とが良好な比例関係にあることを見出した。

また、中でもパラメーター(X-1)が2.0以下であることが耐ドライエッチング性の点で好ましいことも見出した。

パラメーター(X-1)の好ましくは、数式(X1) :

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 1.75 \quad (X1)$$

、より好ましくは数式(X2) :

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 1.50 \quad (X2)$$

を満たすものである。

数式(X)、(X1)、(X2)、パラメーター(X-1)において、 $N_T$ はポリマーを構成する全原子の個数である。

例えば式(1)の含フッ素重合体の場合、

$N_T$  : (構造単位M1中の全原子の個数) × (M1の含有モル分率) + (構造単位M2中の全原子の個数) × (M2の含有モル分率) + (構造単位

$A1$  中の全原子の個数)  $\times$  ( $A1$  の含有モル分率)

で算出できる。

同様にして、

$N_C$  : (構造単位  $M1$  中の炭素原子の個数)  $\times$  ( $M1$  の含有モル分率) +  
(構造単位  $M2$  中の炭素原子の個数)  $\times$  ( $M2$  の含有モル分率) + (構造  
単位  $A1$  中の炭素原子の個数)  $\times$  ( $A1$  の含有モル分率) 、

$N_O$  : (構造単位  $M1$  中の酸素原子の個数)  $\times$  ( $M1$  の含有モル分率) +  
(構造単位  $M2$  中の酸素原子の個数)  $\times$  ( $M2$  の含有モル分率) + (構造  
単位  $A1$  中の酸素原子の個数)  $\times$  ( $A1$  の含有モル分率)

で算出できる。

$N_F$  については、ポリマー主鎖と環構造を形成する炭素原子に結合した  
フッ素原子のみに着目し、同様に、

$N_F$  : (構造単位  $M1$  中の上記フッ素原子の個数)  $\times$  ( $M1$  の含有モル分率)  
+ (構造単位  $M2$  中の上記フッ素原子の個数)  $\times$  ( $M2$  の含有モル分率) + (  
構造単位  $A1$  中の上記フッ素原子の個数)  $\times$  ( $A1$  の含有モル分率)

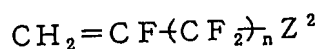
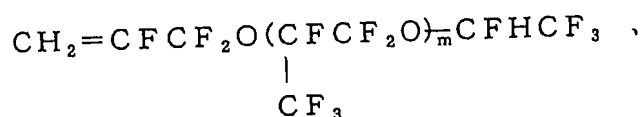
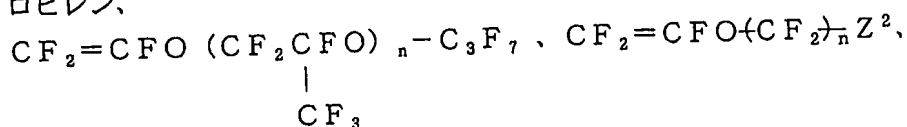
で算出できる。

つまり、 $N_F$  は詳しくは、ポリマー主鎖において鎖状に形成する炭素原  
子に結合したフッ素原子と環構造を形成する炭素原子に結合したフッ素原  
子との合計である。環構造を形成する炭素原子には、主鎖に環構造を形成  
するもののほか、それ以外の例えば側鎖または側鎖の一部に環構造を形成  
する炭素原子があるが、 $N_F$  で考慮されるフッ素原子には、例えば側鎖ま  
たは側鎖の一部を形成する鎖状の炭素原子に結合したフッ素原子は含まれ  
ない。

これらの関係を満たすことによって、良好な耐ドライエッチング性が奏  
されるもので、逆に、パラメーター ( $X-1$ ) が大きすぎると、十分な耐  
ドライエッチング性を示さなくなり好ましくない。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体において構造単位M1は、前述のように含フッ素単量体由来の構造単位であって主鎖にフッ素原子を少なくとも1つ有するものであれば制限されないが、具体的には含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位から選ばれる少なくとも1種の構造単位であることが好ましい。

例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、



( $\text{Z}^2$ はH、ClまたはF、 $n:1\sim10$ 、 $m:0\sim10$ )、

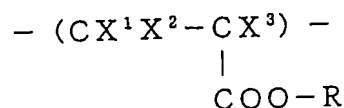
などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

なかでも、炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位であることが好ましい。

特に、テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレン由来の構造単位であることが透明性と耐ドライエッチング性が良好な点で好ましい。

その他、含フッ素アクリル誘導体由来の構造単位なども例示できる。

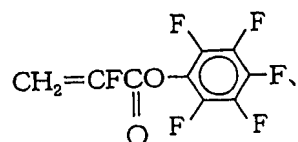
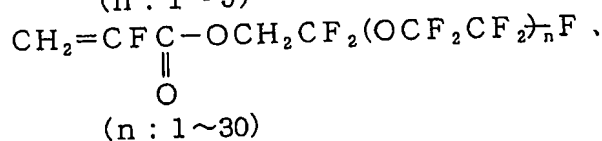
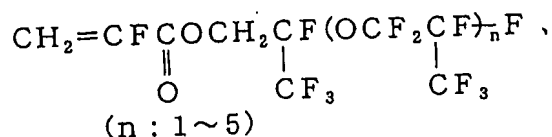
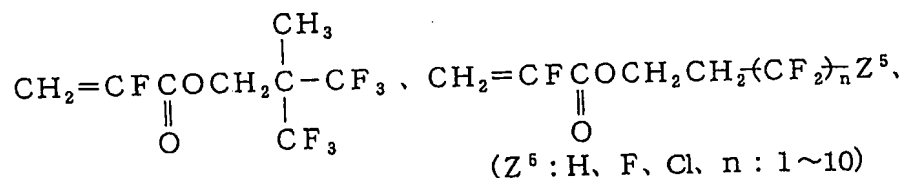
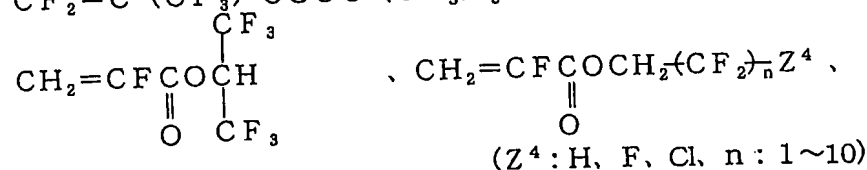
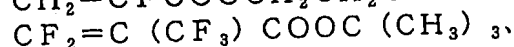
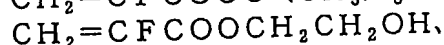
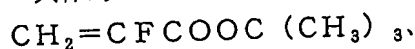
具体的には、下式：



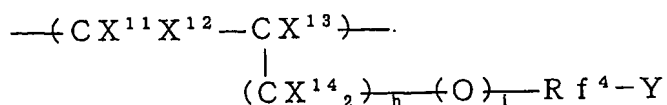
(式中、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ は同じかまたは異なりHまたはF； $\text{X}^3$ はH、Cl、C

H<sub>3</sub>、FまたはCF<sub>3</sub>；Rは水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリール基であって、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>のいずれか少なくとも1つがフッ素原子またはX<sup>3</sup>がCF<sub>3</sub>）で示される構造単位、好ましくは、αフルオロアクリル誘導体由来する構造単位であることが好ましい。

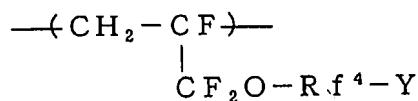
具体的には、つぎの単量体が例示できる。



また、構造単位M1としてレジストに必要な酸反応性の官能基Yやその他の官能基を有する含フッ素エチレン性単量体由来の構造単位を用いてもよく、酸反応性の官能基Yを含むものとして、例えば、

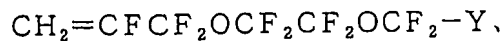
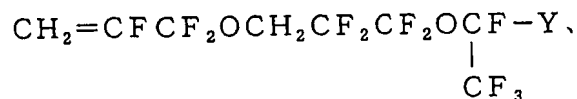
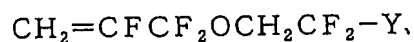
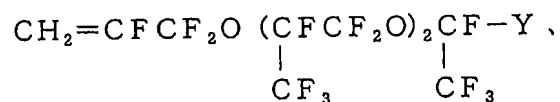
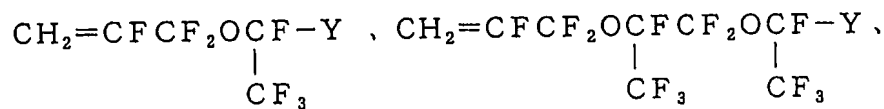


(式中、 $\text{X}^{11}$ 、 $\text{X}^{12}$ 、 $\text{X}^{13}$ はHまたはFであって、いずれか少なくとも1つがF； $\text{X}^{14}$ はH、Fまたは $\text{CF}_3$ ； $h$ は0～2； $i$ は0または1； $\text{Rf}^4$ は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $\text{Y}$ は酸反応性の官能基)で示される構造単位であり、  
なかでも、



で示される構造単位が好ましい。なお、以下、 $\text{Y}$ は酸反応性基を示すものであり、注記しない。

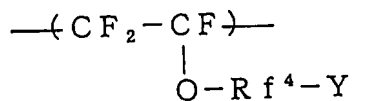
より具体的には、



などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげ

られる。

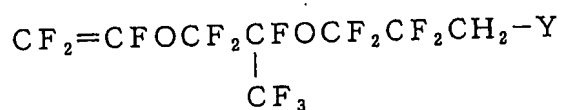
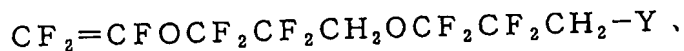
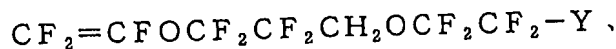
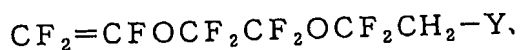
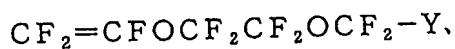
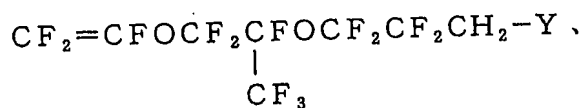
また、式



(式中、 $\text{Rf}^4$ は前記と同じ)

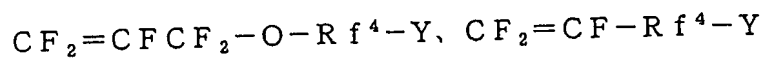
で示される構造単位も好ましく例示できる。

より具体的には、



などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

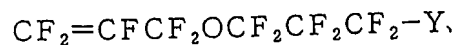
その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

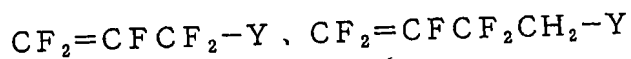
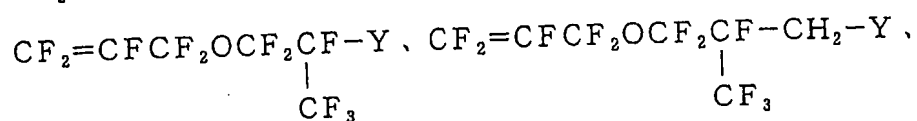
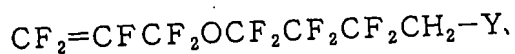


( $\text{Rf}^4$ は前記と同じ)

などがあげられる。

より具体的には、



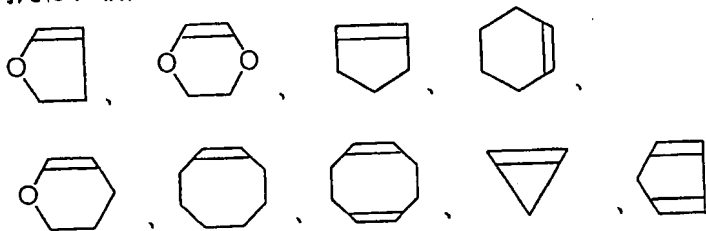


などがあげられる。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体において構造単位M2は、前述の主鎖に環構造を有する脂肪族環構造の構造単位であって、フッ素原子を含んでいても含まなくてもよい。またレジストとして必要な酸反応性の官能基Y、さらにはその他の官能基などを有していてもよい。

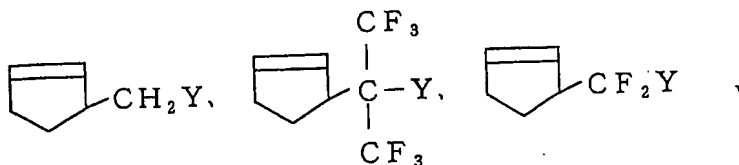
構造単位M2の好ましい第一は、構造単位M2-1で示されるポリマー主鎖に脂肪族単環構造を有する構造単位である。

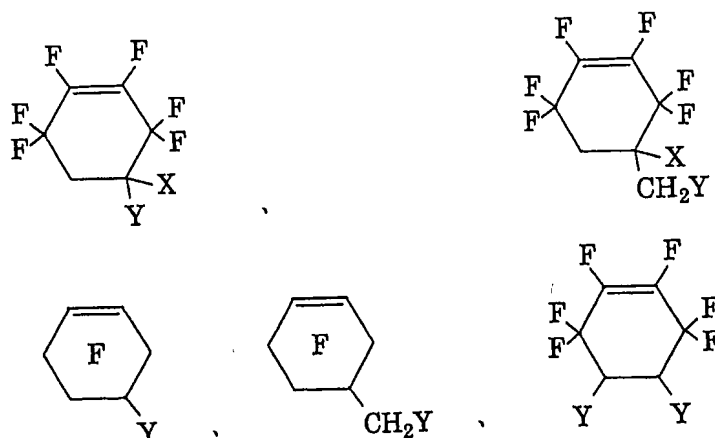
例えば、構造単位M2-1は、



などの単量体由来の構造単位が好ましくあげられる。

また酸反応性の官能基Yを有するものとして、





(X : H、F、CF<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>)

などの単量体由来の構造単位があげられる。

これらの脂肪族単環状の炭化水素を含む構造単位は、それ単独では耐ドライエッチング性が不十分であったが、主鎖にフッ素原子を有する前述の構造単位M1を前記数式を満たすように共重合することによって、意外なことに耐ドライエッチング性が大幅に向上する。

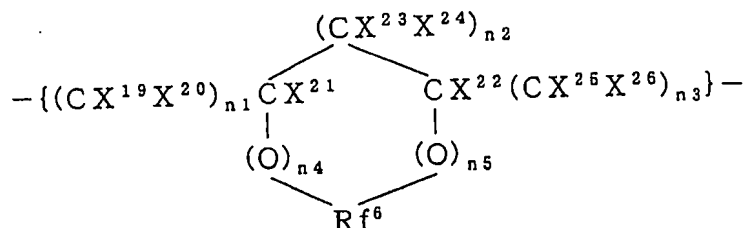
つまり、M2が単環状の構造単位であっても、構造単位M1でフッ素原子をより多く導入することで、複環状の脂肪族炭化水素を使用したと同等以上の耐ドライエッチング性を得ることができることを見出したものである。

その結果、透明性もより向上させることができる。

また、構造単位M2-1はフッ素原子を環構造を形成する炭素原子に有していてもよく、例えば前述の具体例で脂肪族単環構造の環を形成する炭素原子のごく一部をフッ素原子に置換したものであってもよい。

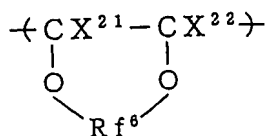
またさらに、環を形成する炭素原子の全てをフッ素原子に置換したもの、またはごく一部に水素原子を残して残り全てをフッ素原子に置換したものであってもよい。

具体的には、



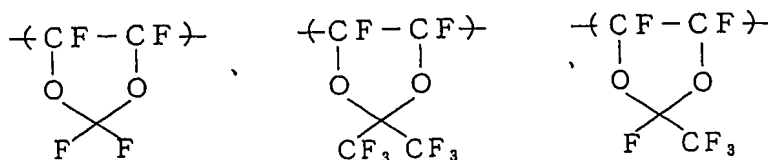
(式中、 $\text{X}^{19}$ 、 $\text{X}^{20}$ 、 $\text{X}^{23}$ 、 $\text{X}^{24}$ 、 $\text{X}^{25}$ 、 $\text{X}^{26}$ は同じかまたは異なり、 $\text{H}$ または $\text{F}$ ； $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ は同じかまたは異なり、 $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ または $\text{CF}_3$ ； $\text{Rf}^6$ は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； $n2$ は0～3の整数； $n1$ 、 $n3$ 、 $n4$ 、 $n5$ は同じかまたは異なり、0または1の整数)で示されるものが好ましい。

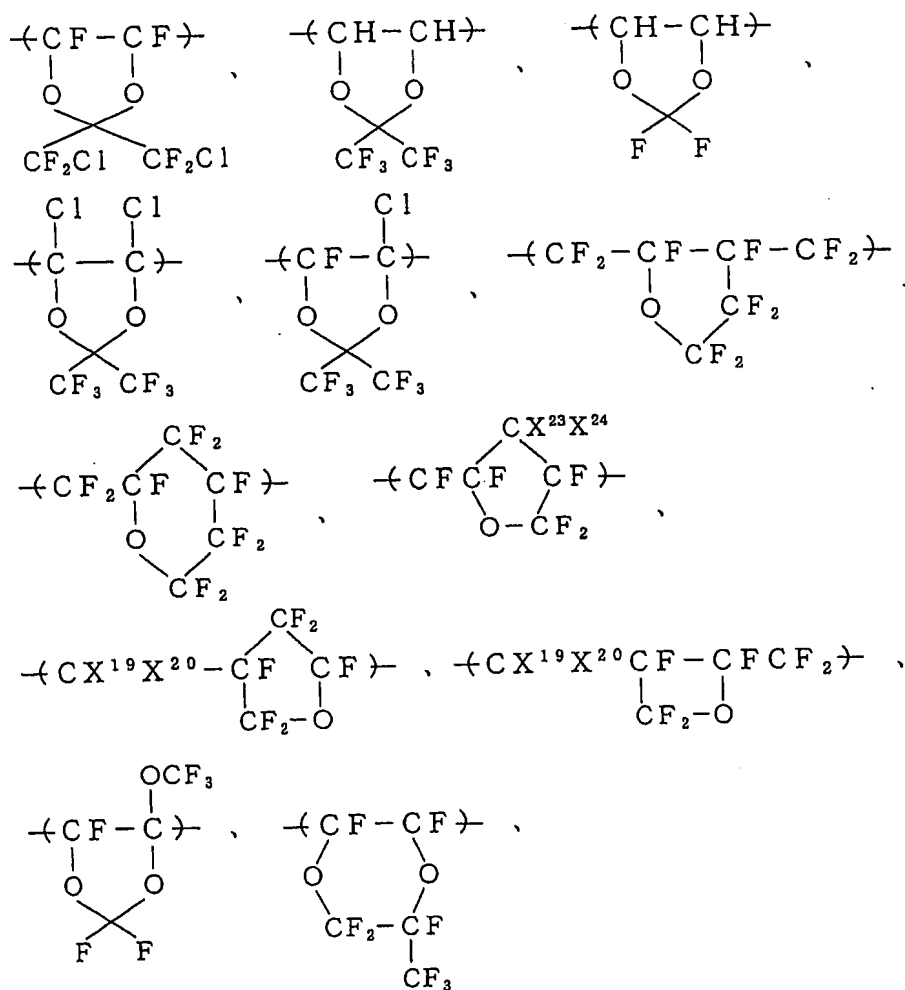
たとえば、



(式中、 $\text{Rf}^6$ 、 $\text{X}^{21}$ 、 $\text{X}^{22}$ は前記と同じ)で示される構造単位があげられる。

具体的には、

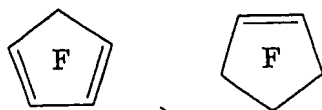




(式中、 $X^{19}$ 、 $X^{20}$ 、 $X^{23}$ 、 $X^{24}$ は前記と同じ)

などの構造単位があげられる。

その他、



などの単量体に由来する構造単位もあげられる。

これらのように、フッ素原子を環構造に導入することで耐ドライエッチング性を低下させずに透明性を向上できる点で好ましい。

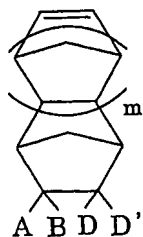
しかし、本発明者らの検討の結果、単環状の構造単位が、環構造を形成する炭素原子にフッ素原子を有さない単環状の炭化水素であっても、前記関係式を満たすものであれば十分な耐ドライエッチング性と透明性を併せもち、レジスト用ポリマーとして実用性の面でより好ましいものである。

構造単位M2の好ましい第二は、構造単位M2-2で示されるポリマー主鎖に脂肪族複環構造を有する構造単位であって、環構造を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子および/または炭素数1～10のエーテル結合を含んでいても良い含フッ素アルキル基が結合した構造単位である。

脂肪族複環構造においては、耐ドライエッチング性は良好であるが、透明性に問題があった。本発明者らは環構造にフッ素原子を導入することによって耐ドライエッチング性を低下させずに透明性を改善できることを見出した。

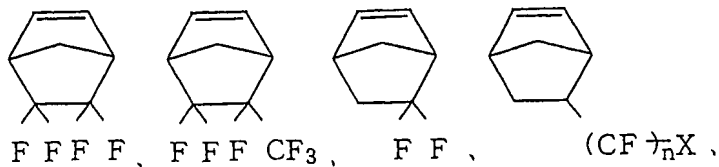
具体的には、

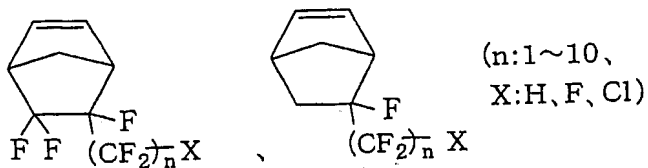
式：



(式中、A、B、DおよびD'は同じかまたは異なり、いずれもH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10の含フッ素アルキル基、mは0～3の整数。ただし、A、B、D、D'のいずれか1つはフッ素原子を含む)で示されるノルボルネン誘導体由来の構造単位があげられる。

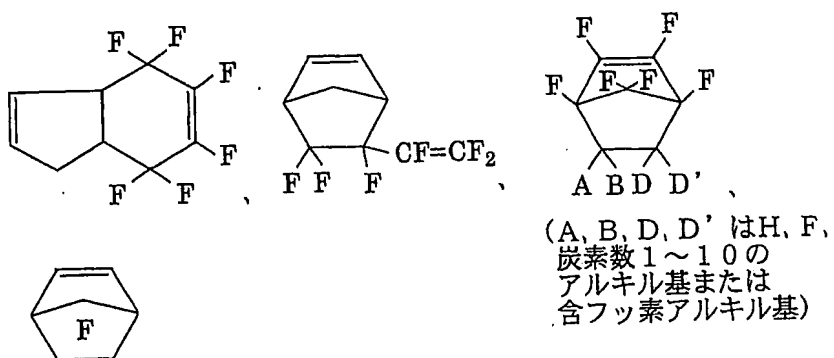
より具体的には、





などで示されるノルボルネン誘導体由来の構造単位があげられる。

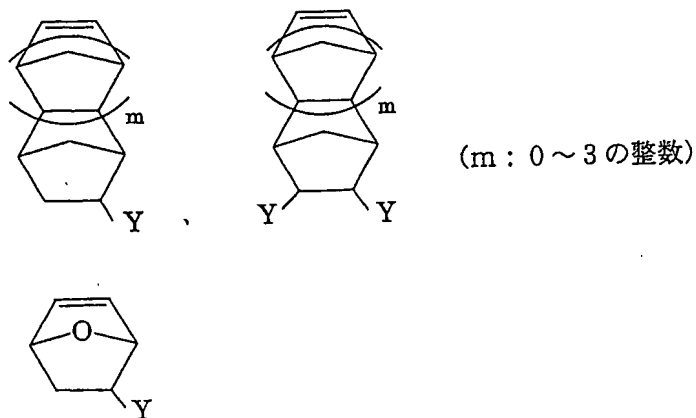
そのほか、



などの単量体に由来する構造単位もあげられる。

なかでも、ノルボルネン誘導体に由来する構造単位が好ましい。

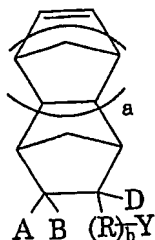
構造単位M2-2は官能基、特にレジストとして必要な酸反応性の官能基Yを有するものであってもよく、具体的には、



などに由来する構造単位があげられる。

さらに構造単位M 2 - 2の水素原子の一部またはすべてをフッ素原子に置換したものであってもよく、重合体にさらなる透明性を付与できる点で好ましい。

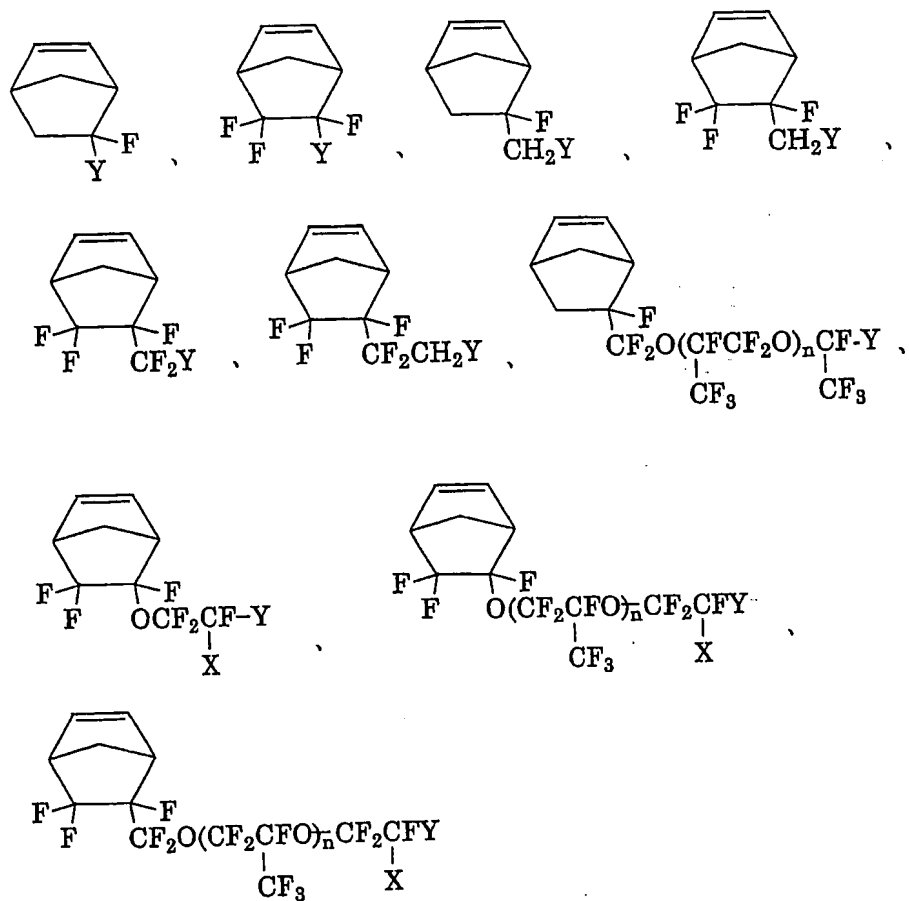
具体的には



(式中、A、BおよびDは同じかまたは異なり、いずれもH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基、Rは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0～5の整数、bは0または1。ただし、bが0またはRがフッ素原子を含まない場合はA、B、Dのいずれか1つはフッ素原子またはエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基である) で表わされる含フッ素ノルボルネン由来の構造単位があげられる。

これらのなかでも、A、B、Dのいずれかがフッ素原子であることが好ましく、またはA、B、Dにフッ素原子が含まれない場合はRのフッ素含有率が60%以上であることが好ましく、さらにはパーフルオロアルキレン基であることが、重合体に透明性を付与できる点で好ましい。

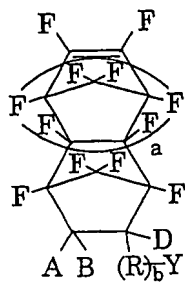
具体的には、



(n: 0~10, X: Fまたは $\text{CF}_3$ )

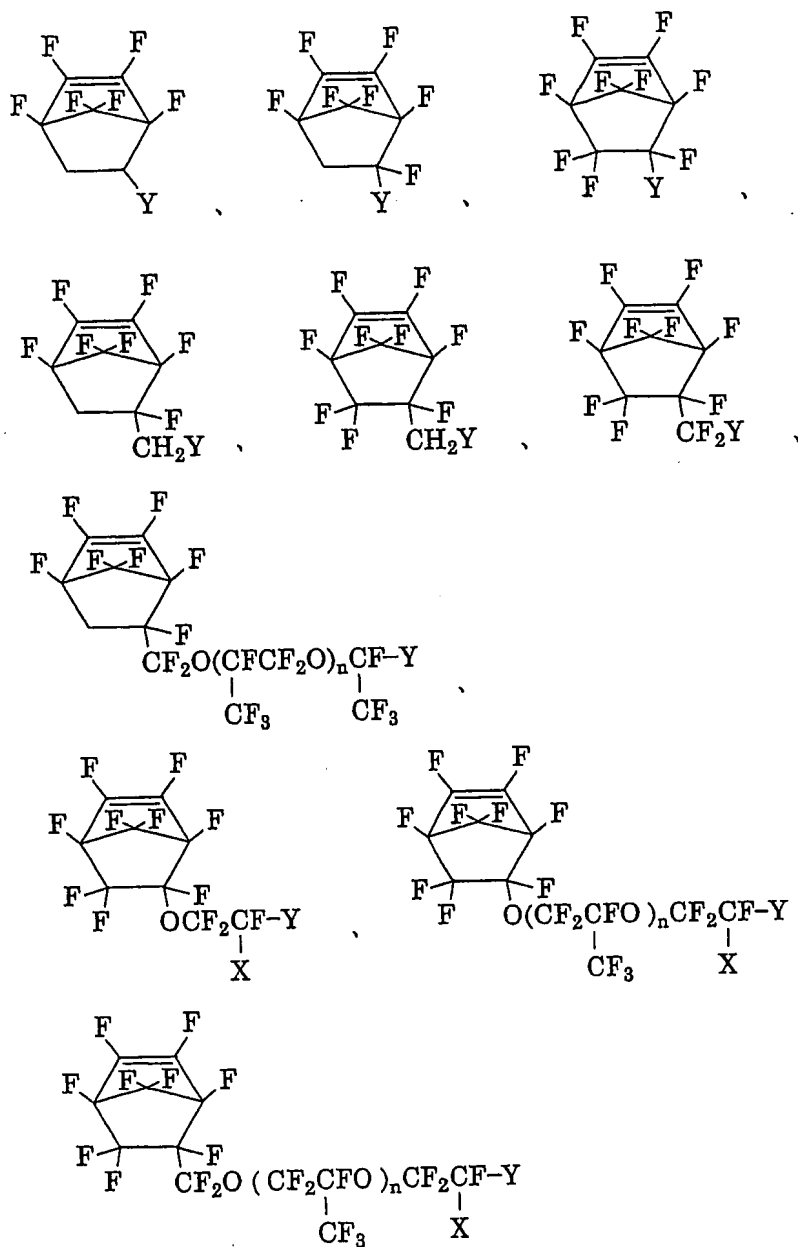
などで示されるノルボルネン誘導体由来の構造単位があげられる。

または、



(式中、A、BおよびDは同じかまたは異なり、いずれもH、F、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を有していてもよい含フッ素アルキル基、Rは炭素数1～20の2価の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、aは0～5の整数、bは0または1である)で表わされる含フッ素単量体があげられる。

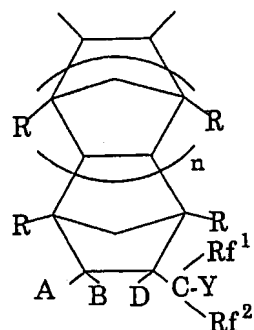
具体的には、



(X: Fまたは $\text{CF}_3$ 、nは0~10)

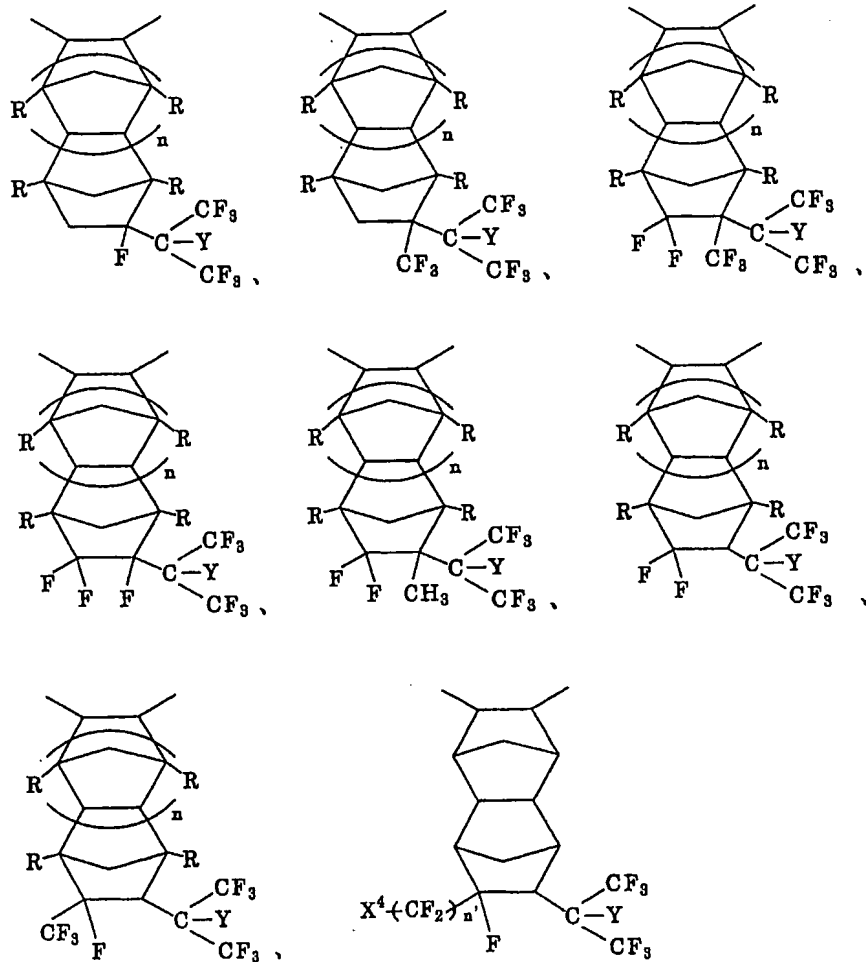
などのノルボルネン骨格を有するものが好ましくあげられる。

構造単位M2-2においてレジストとして必要な酸反応性の官能基Yを有するものとして、さらに下式：



(式中、 $Rf^1$ 、 $Rf^2$ は同じかまたは異なり、炭素数1～10の含フッ素アルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基；A、B、Dは同じかまたは異なり、いずれもH、F、Cl、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基；RはHまたは炭素数1～10のアルキル基；nは0～5の整数；ただし、A、B、Dの少なくとも1つはFまたは炭素数1～10のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基である)で示される含フッ素ノルボルネン誘導体から選ばれる少なくとも1種に由来する構造単位であることが好ましい。

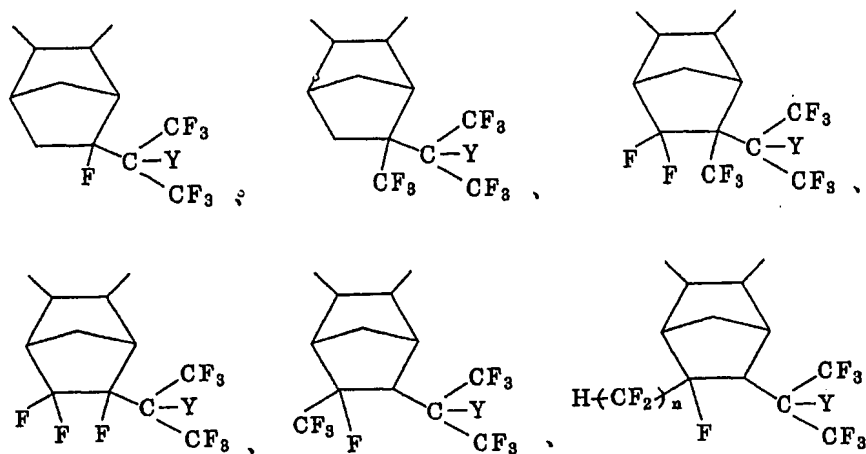
具体的には、たとえば



(X<sup>4</sup>=H、FまたはCl、n=0~5、n'は1~10、  
RはHまたは炭素数1~10のアルキル基)

などがあげられる。

より具体的には、



(nは1～10)

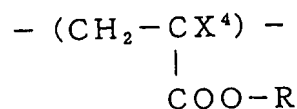
などが好ましくあげられる。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体において、構造単位A1は任意成分であって、前述の構造単位M1および／またはM2を構成する単量体と共重合可能な単量体由来の構造単位である。

フッ素原子を含んでいてもよいし、レジストとして必要な酸反応性の官能基Yや、その他の官能基を含んでいてもよい。

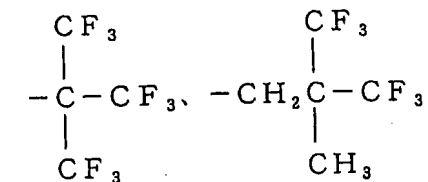
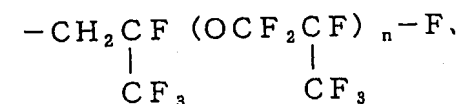
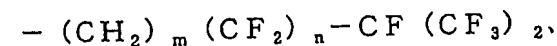
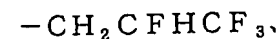
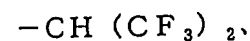
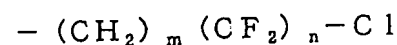
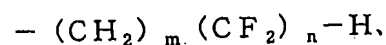
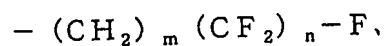
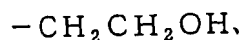
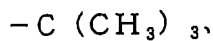
例えば、つぎのものが例示される。

①アクリル系単量体から誘導される構造単位（前述のM1に含まれないもの）



（式中、X<sup>4</sup>はH、Cl、CH<sub>3</sub>またはCF<sub>3</sub>；Rは炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリール基から選ばれるもの）

上式において、-Rは具体的には、



(ただしm: 1~5の整数、n: 1~10の整数)、

などが好ましくあげられる。

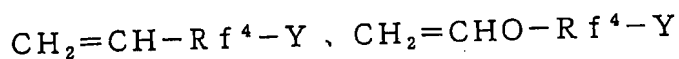
具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどがあげられる。

これらから誘導される構造単位を導入することで溶剤への可溶性、光酸発生剤を介しての感光性、基材との密着性、光酸発生剤、その他添加剤と

の相溶性を向上させることができ、好ましい。

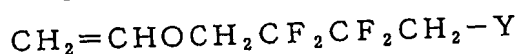
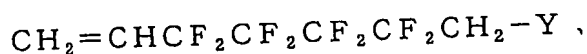
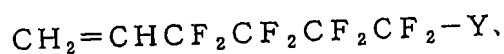
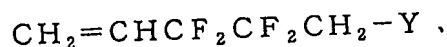
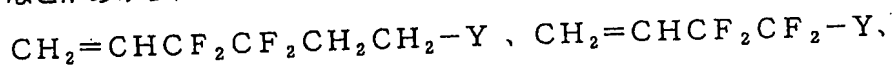
②官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位（前述のM1に含まれないもの）

たとえば、



（Rf<sup>4</sup>は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基）

などがあげられ、より具体的には、



などがあげられる。

③フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

透明性や耐ドライエッチング性を悪化させない範囲でフッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

それによって、基材密着性を改善したり、汎用溶剤への溶解性が向上したり、たとえば光酸発生剤や必要に応じて添加する添加剤との相溶性を改善できるので好ましい。

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、つぎのものが例示できる。

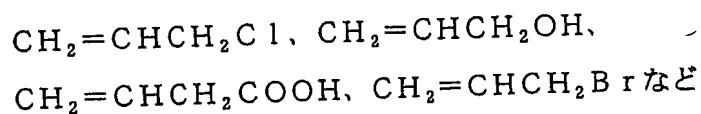
αオレフィン類：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

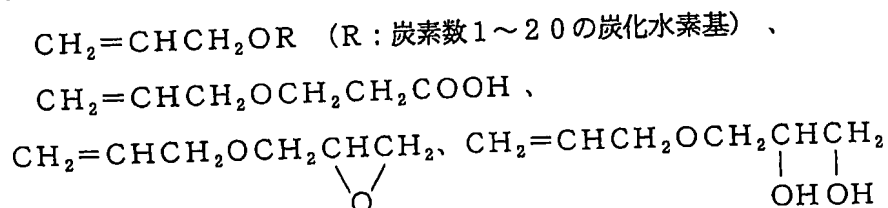
ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$  (R: 炭素数 1~20 の炭化水素基) など

アリル系単量体:

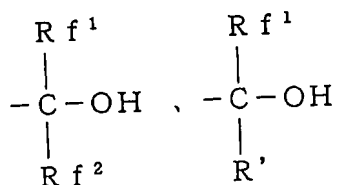


アリルエーテル系単量体:



本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体は化学増幅型レジストとして必要な酸反応性の官能基Yを含有するものであり、具体的には、アルカリ性の現像液である、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に可溶化させることができる官能基 $\text{Y}^1$ とレジスト組成物中の酸発生剤から発生する酸との反応によって解離または分解反応して $\text{Y}^1$ に変化する官能基 $\text{Y}^2-\text{P}$  (Pを保護基とも言う) の少なくとも1種、好ましくは $\text{Y}^1$ と $\text{Y}^2-\text{P}$ の両者を有するものである。

現像液に可溶化させることができる官能基 $\text{Y}^1$ は、具体的には、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基から選ばれる。特に $-\text{OH}$ 基は、なかでも酸性度の高いものから選ばれ、具体的には、近接する構造も含めると、

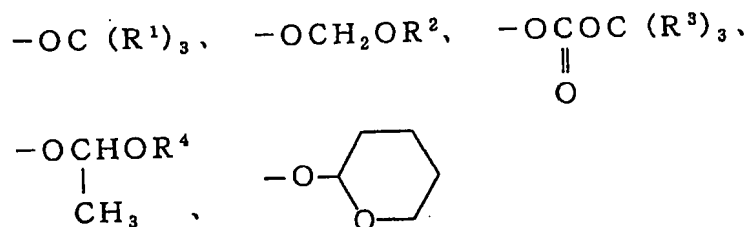


( $\text{R f}^1$ ,  $\text{R f}^2$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数 1~10 の含フッ素アルキル基または炭素数 1~10 のエーテル結合を有する含フッ素ア

ルキル基；R'はHまたは炭素数1～10の炭化水素基）の構造のOH基が選ばれ、透明性の面でも好ましい。

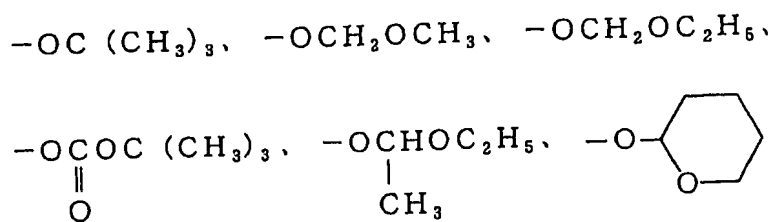
保護基を結合した酸反応性の官能基 $Y^2-P$ は、それ自体はアルカリ性の現像液に対してポリマーを不溶化させる働きをもち、酸との反応によって $Y^1$ 、つまり-OH基、-COOH基に変化する。

保護基を結合した酸反応性の官能基 $Y^2-P$ のうち酸との反応によって-OH基に変化するものである $Y^2-P$ （つまり、-O-P）の具体例としては、

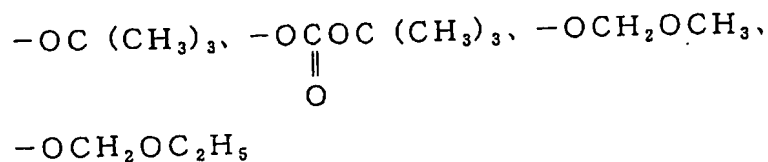


（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～5のアルキル基）で示される基が好ましくあげられる。

より具体的には、

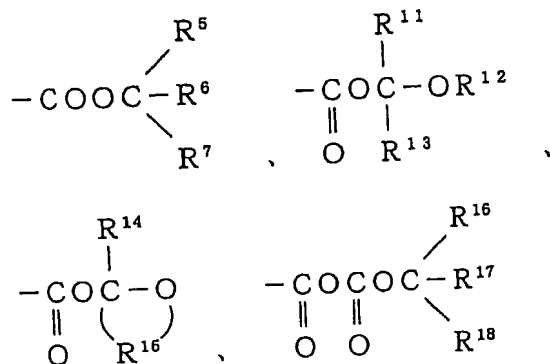


が好ましく例示でき、なかでも酸反応性が良好な点で、

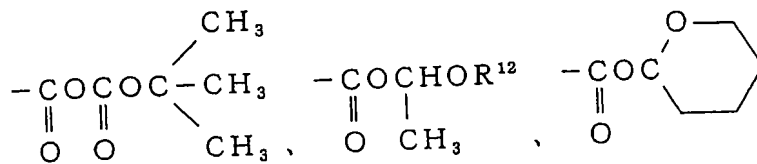
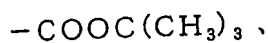


が好ましく、さらに透明性が良好な点で、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ が好ましい。

酸との反応によって $-\text{COOH}$ 基に変化する $\text{Y}^2-\text{P}$ （つまり、 $-\text{COO}-\text{P}$ ）の具体例としては、



（式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$ は同じかまたは異なり、いずれも炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{14}$ は同じかまたは異なり、いずれもHまたは炭素数1～10の炭化水素基； $\text{R}^{15}$ は炭素数2～10の2価の炭化水素基）などがあげられ、より詳しくは、



（ $\text{R}^{12}$ は炭素数1～10のアルキル基）

などが好ましくあげられる。

本発明の微細パターン形成方法に用いる含フッ素重合体は、酸反応性基 $\text{Y}$ として、前述の $-\text{OH}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基、保護基の付いた $-\text{O}-\text{P}$ 基、

—COO—P基のいずれか少なくとも1種を有するものであるが、—OH基とその保護体の—O—P基、または—COOH基とその保護体の—COO—P基とを、また、—OH基と—COO—P基とをそれぞれ共存させるのが好ましい。

上記、酸反応性基Yの含有率（上記官能基の合計）は、ポリマーの骨格、官能基の種類によって異なるが、全構成単位に対して5～80モル%、好ましくは20～70モル%、より好ましくは30～60モル%である。少なすぎると、現像液への溶解性が不十分となったり、解像度が不十分となるため好ましくない。多すぎると、透明性や耐ドライエッチング性が低下したりするため好ましくない。

つぎに、本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物における酸発生剤について説明する。

本発明で用いる感光性組成物において、エネルギー線の照射によって酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、例えばF<sub>2</sub>レーザー光等の短波長の光や高エネルギー電子線、イオン線、X線等の照射によって酸を発生する任意の化合物および混合物を用いることができる。

かかるエネルギー線の照射によって酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、p-CH<sub>3</sub>PhSO<sub>3</sub>、p-NO<sub>2</sub>PhSO<sub>3</sub>（ただし、Phはフェニル基）等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノーンジアジドスルホニルクロリド、またはスルホン酸エステル等を挙げることができる。

前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は、米国特許第3,515,551号、米国特許第3,536,489号、米国特許第3,779,778号および西ドイツ特許公開公報第2,243,621号等の開示されたものが挙げられる。

前記記載の他の光の照射により酸を発生する化合物は、特開昭54-74728号、特開昭55-24113号、特開昭55-77742号、特開昭60-3626号、特開昭60-138539号、特開昭56-17345号および特開昭56-36209号に開示されている。

このような化合物を具体的に例示すると、ジ(p-ターシャリーブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゾイントシレート、オルトニトロベンジルパラトルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(ターシャリーブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンゼンジアゾニウムパラトルエンスルホネート、4-(ジ-n-プロピルアミノ)-ベンゾニウムテトラフルオロボレート、4-p-トリル-メルカプト-2,5-ジエトキシ-ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムサルフェート、4-メチル-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(3,4,5-トリメトキシ-スチリル)-6-トリクロロメチル-2-ピロン、4-(4-メトキシ-スチリル)-6-(3,3,3-トリクロロ-プロペニル)-2-ピロン、2-トリクロロメチル-ベンズイミダゾール、2-トリプロモメチル-キノリン、2,4-ジメチル-1-トリプロモアセチル-ベンゼン、4-ジプロモアセチル-安息香酸、1,4-ビス-ジプロモメチル-ベンゼン、トリス-ジプロモメチル-S-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(ナフチル-2-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシエチル-ナフチル-1-イル)-4,6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(

ベンゾピラニ-3-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、2-(フェナンチ-9-イル)-4, 6-ビス-トリクロロメチル-S-トリアジン、o-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド等がある。スルホン酸エステルとしては、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、p-トルエンスルホン酸-2, 6-ジニトロベンジルエステル等を挙げることができる。

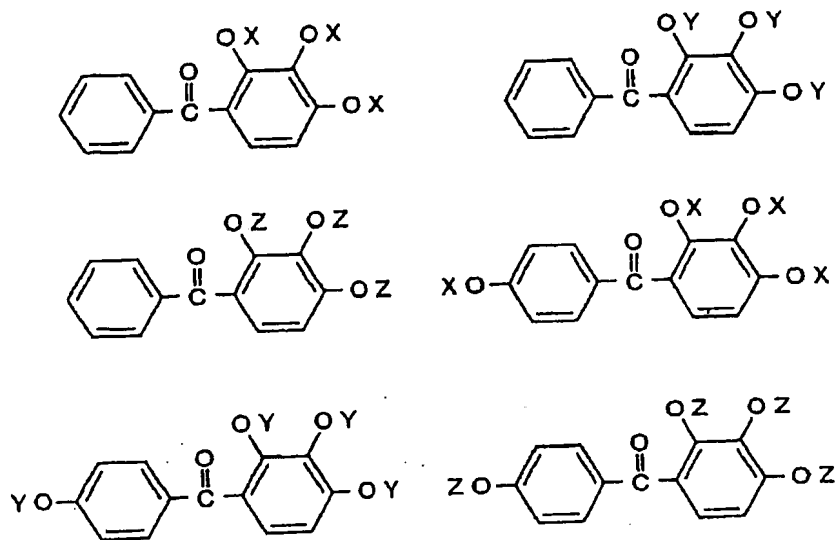
前記化学放射線の照射により酸を発生し得る化合物(酸発生剤)としては、特にo-キノンジアジド化合物を用いることが好ましい。前記o-キノンジアジド化合物は、特に限定されないが、o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルが好ましい。o-キノンジアジドスルホン酸とフェノール化合物とのエステルは、常法にしたがってo-キノンジアジドスルホン酸クロライドとフェノール化合物とを反応させることによって得ることができる。

前記o-キノンジアジドスルホン酸クロライドとしては、例えば1-ベンゾフェノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド、1-ナフトキン-2-ジアゾ-5-スルホン酸クロライド、1-ナフトキノ-2-ジアゾ-4-スルホン酸クロライド等を用いることができる。

前記フェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ヒドロキシベンゾフェノン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダー5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、フェノールフタレイン、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジメチル、p-ヒドロキシベンジリデンマロン酸ジニトリル、シアノフェノール、ニトロフェノール、ニトロソフェノール、ヒドロキシアセトフェノン、トリヒドロキシ安息香酸メチ

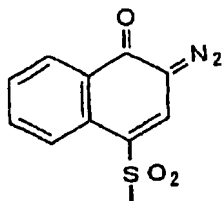
ル、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等を用いることができる。このようなオーキノンジアジド化合物を以下の式(3)～式(7)に具体的に例示する。

式(3)：

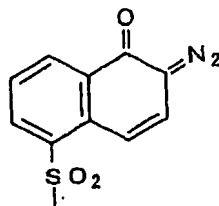


但し、前記構造式中の

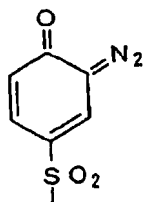
Xは



Yは

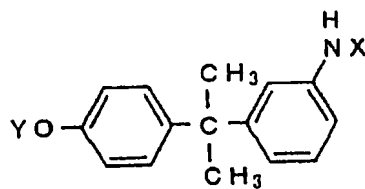
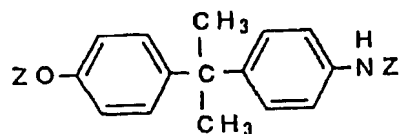
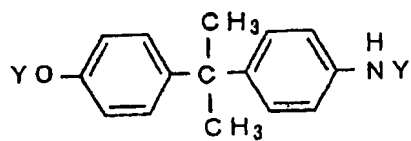
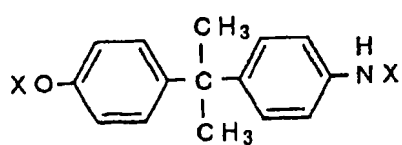
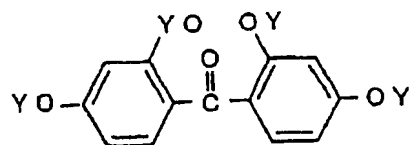
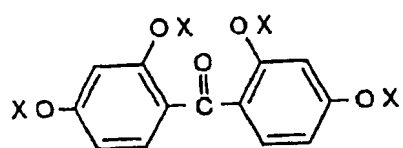


Zは



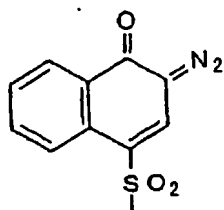
を表わす

式(4) :

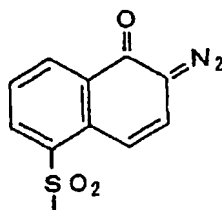


但し、前記構造式中の

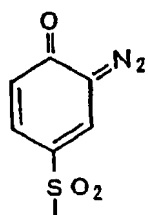
Xは



Yは

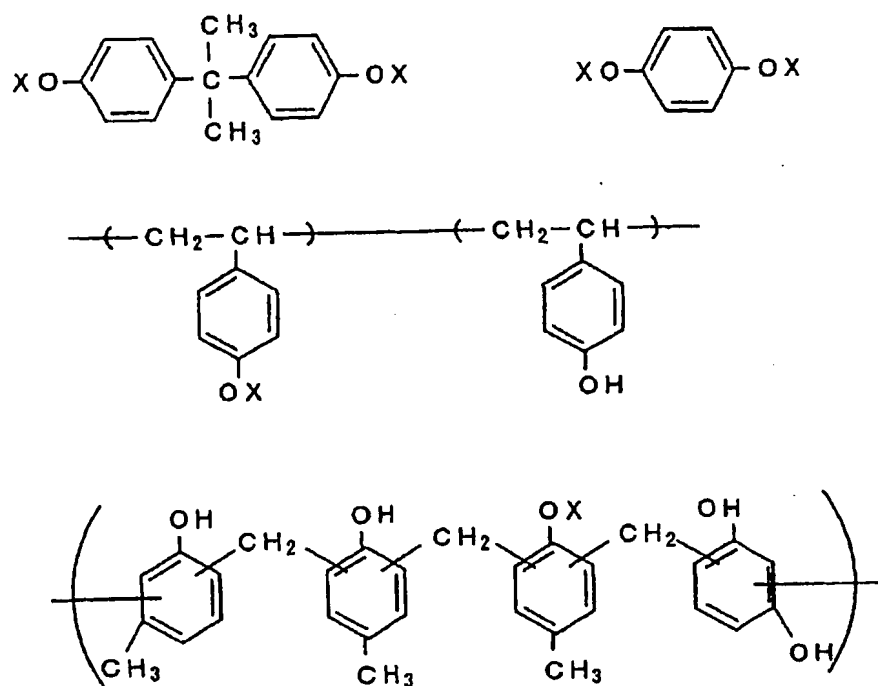


Zは



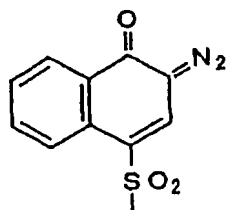
を表わす

式(5) :



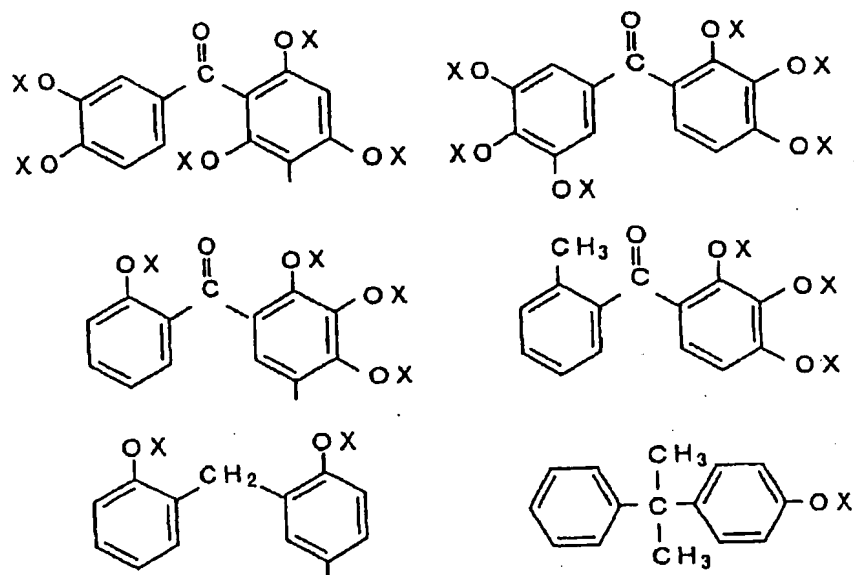
但し、前記構造式中の

Xは



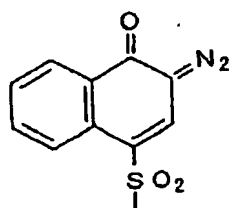
を表わす

式(6) :



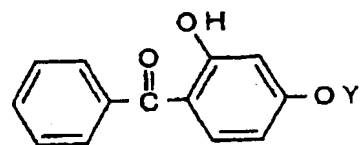
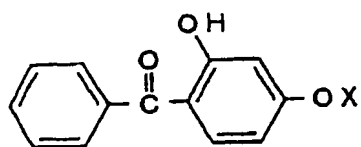
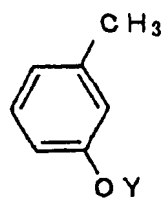
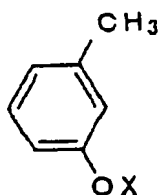
但し、前記構造式中の

Xは



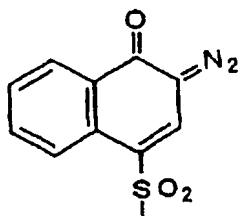
を表わす

式(7) :

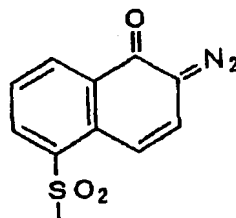


但し、前記構造式中の

Xは



Yは

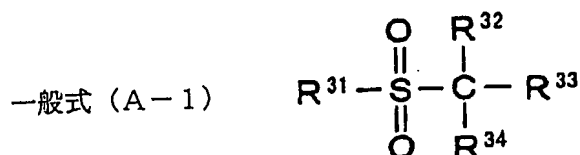


を表わす

前記オーキノンジアジド化合物の中で特に1-ナフトキノン-2-ジアゾ-4-スルホン酸エステルが好適である。かかるエステルはJ. J. Grimwaid, C. Gal, S. Eidelman, SPIE Vol. 1262, Advances in Resist Technology and Processing VII, p444 (1990)で発表されているように光照射によりカルボン酸と、カルボン酸よりも強い酸であるスルホン酸を生じることが知られており、触媒作用が大きく特に有効である。

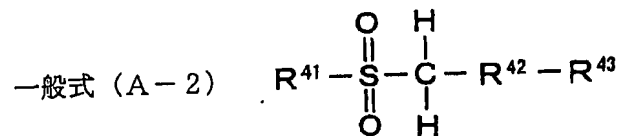
また、前記化学放射線の照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）としては、下記の式（８）、式（９）、式（１０）でそれぞれ示す一般式（Ａ－１）、（Ａ－２）または（Ａ－３）で表わされる化合物もまた好適に用いられる。

式（８）：



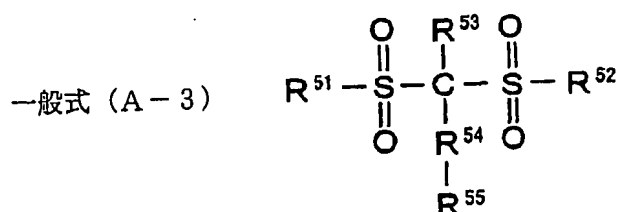
上記一般式（Ａ－１）中、 $\text{R}^{31}$ は一価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも１種が導入された一価の有機基を示し、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$ および $\text{R}^{34}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、一価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選択された少なくとも１種が導入された一価の有機基を表す。

式（９）：



上記一般式（Ａ－２）中、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{43}$ は、それぞれ独立に一価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも１種が導入された一価の有機基を示し、 $\text{R}^{42}$ はスルホニル基またはカルボニル基を表す。

式（１０）：



上記一般式 (A-3) 中、 $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$  および  $\text{R}^{56}$  は、それぞれ独立に一価の有機基、または、ハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が導入された一価の有機基を示し、 $\text{R}^{53}$  は水素原子、一価の有機基、またはハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種が導入された一価の有機基を示し、 $\text{R}^{54}$  はスルホニル基、スルフィニル基、硫黄原子、またはカルボニル基を表す。

前記一般式 (A-1) の化合物に、 $\text{R}^{31}$ 、 $\text{R}^{32}$ 、 $\text{R}^{33}$  および  $\text{R}^{34}$  として導入される一価の有機基の具体例としては、アリル、アニシル、アントラキノリル、アセトナフチル、アンスリル、アズレニル、ベンゾフラニル、ベンゾキノリル、ベンゾオキサジニル、ベンゾオキサゾリル、ベンジル、ビフェニレニル、ボルニル、ブテニル、ブチル、シンナミル、クレゾイル、クメニル、シクロブタンジエニル、シクロブテニル、シクロブチル、シクロペンタジエニル、シクロペンタトリエニル、シクロヘブチル、シクロヘキセニル、シクロペンチル、シクロプロピル、シクロプロペニル、デシル、ジメトキシフェネチル、ジフェニルメチル、ドコシル、ドデシル、エイコシル、エチル、フルオレニル、フルフリル、ゲラニル、ヘブチル、ヘキサデシル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、インダニル、イソブチル、イソプロピル、イソプロピルベンジル、イソオキサゾリル、メンチル、メシチル、メトキシベンジル、メトキシフェニル、メチル、メチルベンジル、ナフチル、ナフチルメチル、ノニル、ノルボニル、オクタコジル、オクチル、オ

キサジニル、オキサゾリジニル、オキサゾリニル、オキサゾリル、ペンチル、フェナシル、フェナンスリル、フェネチル、フェニル、フタリジル、プロピニル、プロピル、ピラニル、ピリジル、キナゾリニル、キノリル、サリシル、テレフタリル、テトラゾリル、チアゾリル、チアブテニル、チエニル、トリル、トリチル、トリメチルシリルメチル、トリメチルシリルオキシメチル、ウンデシル、バレリル、ベラトリル、キシリル等が挙げられる。

また、ハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群より選ばれた少なくとも1種が導入された1価の有機基としては、以上に列挙した基の水素原子が置換されてなるものが挙げられる。

前記一般式(A-1)の化合物の具体例としては、フェニルメチルスルホン、エチルフェニルスルホン、フェニルプロピルスルホン、メチルベンジルスルホン、ベンジルスルホン(ジベンジルスルホン)、メチルスルホン、エチルスルホン、ブチルスルホン、メチルエチルスルホン、メチルスルホニルアセトニトリル、フェニルスルホニルアセトニトリル、トルエンスルホニルアセトニトリル、ベンジルフェニルスルホン、ニトロフェニルスルホニルアセトニトリル、フロロフェニルスルホニルアセトニトリル、クロロフェニルスルホニルアセトニトリル、メトキシフェニルスルホニルアセトニトリル、 $\alpha$ メチルフェニルスルホニルアセトニトリル、エチルスルホニルアセトニトリル、メチルチオメチルp-トルイルスルホン、フェニルスルホニルアセトフェノン、フェニルスルホニルプロピオニトリル、フェニルスルホニルプロピオン酸およびそのエステル化合物、プロモメチル-2-(フェニルスルホニルメチル)ベンゼン、ナフチルメチルスルホン、1-メチル-2-(フェニルスルホニル)メチルベンゼン、トリメチル-3-フェニルスルホニル)オルトプロピオネート等が挙げられる。

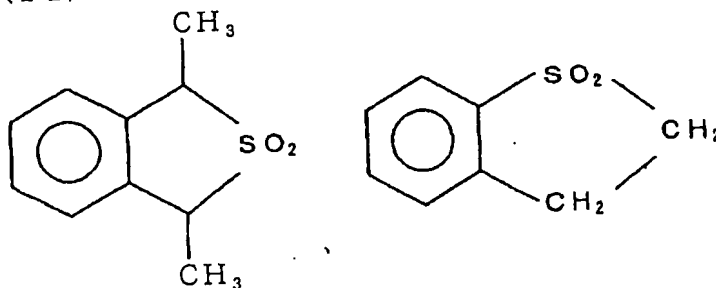
本発明において、前記一般式(A-1)の化合物であって、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$

<sup>3</sup>およびR<sup>34</sup>のうち少なくとも1個が電気吸引性基であるものが好ましく、特にシアノ基であるものは、露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物（レジスト）の感度を向上させる点で好ましい。

また、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>およびR<sup>34</sup>の少なくとも1つが水素原子である化合物は、アルカリ溶解性が高く、レジストに対してアルカリ溶液を使用する現像処理を適用した場合に、スカムの発生を低減させる点で好ましい。

前記一般式（A-1）の化合物では、R<sup>31</sup>とR<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>またはR<sup>34</sup>とが互いに結合して、あるいはR<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>が相互に結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、フェニルスルホニルテトラヒドロピラン、フェニルスルホニルシクロヘキサン、3-フェニル2H-チオピラン1、1-ジオキサイドおよび6-メチル3-フェニル2H-チオピラン1、1-ジオキサイドのようなチオピランジオキサイド化合物、トリメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、4-メチル-2, 6, 7-トリチアピシクロ[2, 2, 2]-オクタン-2, 2, 6, 6, 7, 7-ヘキサオキサイドのようなビスサイクリクトリスルホン化合物、下記式（11）に示す化合物等が挙げられる。

式（11）：



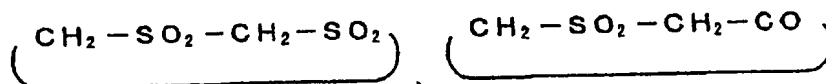
前記一般式（A-2）の化合物は、特定の炭素原子に、2個のスルホニル基が、または1個のスルホニル基および1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物（A-2）にR<sup>41</sup>およびR<sup>43</sup>として導入

される一価の有機基としては、上述した化合物(A-1)に導入される一価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。また、これらの有機基の水素原子は、ハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1個により置換されていてもよい。

前記化合物(A-2)の具体例としては、ビス(フェニルスルホニル)メタン、ビス(メチルスルホニル)メタン、ビス(エチルスルホニル)メタン、(メチルスルホニル)(フェニルスルホニル)メタン、フェニルスルホニルアセトフェノン、メチルスルホニルアセトフェノン等が挙げられる。

前記化合物(A-2)においても、 $R^{41}$ と $R^{43}$ とが、互いに結合して環を形成してもよい。この場合、誘導される環状化合物としては、例えば下記の式(12)に示す環状スルホン化合物が挙げられる。

式(12)：



本発明において、前記化合物(A-2)は、アルカリ可溶性、および露光時の酸発生効率が高く、感光性組成物(レジスト)の感度を向上させる点でより好ましい酸発生剤である。

酸発生剤として使用される前記化合物(A-3)は、特定の炭素原子に少なくとも2個のスルホニル基が、更に硫黄を含有する連結基または1個のカルボニル基が結合した有機化合物である。この化合物(A-3)に $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ および $R^{55}$ として導入される一価の有機基としては、上述した化合物(A-1)に導入される一価の有機基として例示した基と同様のものが挙げられる。更に、それらの有機基の水素原子は、ハロゲン基、ニトロ基およびシアノ基よりなる群から選ばれた少なくとも1個、また水

酸基、カルボキシル基、エステル化されたカルボキシル基により置換されていてもよい。一方、 $R^{54}$ としては、スルホニル基、スルフィニル基、および硫黄原子が好ましい。

前記化合物 (A-3) の具体例としては、トリス (フェニルスルホニル) メタン、フェニルチオービス (フェニルスルホニル) -メタン、フェニルメルカプトービス (メチルスルホニル) -メタン、トリス (メチルスルホニル) メタン、トリス (エチルスルホニル) メタン、ビス (フェニルスルホニル) -メチルスルホニル-メタン、ビス (メチルスルホニル) -フェニルスルホニル-メタン、フェニルスルホニル-エチルスルホニル-メチルスルホニル-メタン、トリス (4-ニトロフェニルスルホニル) メタン、トリス (2, 4-ニトロフェニルスルホニル) メタン、ビス (フェニルスルホニル) - (4-ニトロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルスルホニル) - (3-ニトロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルスルホニル) - (2-ニトロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルスルホニル) - (p-トリルスルホニル) -メタン、ビス (メチルスルホニル) - (4-ニトロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (メチルスルホニル) - (4-クロロフェニルスルホニル) -メタン、ビス (フェニルスルホニル) - (4-クロロフェニルスルホニル) -メタン、1, 1, 1-トリス (フェニルスルホニル) エタン等が挙げられる。

上述したような化合物 (A-1)、(A-2) または (A-3) にあっては、例えば、 $R^{31}$ 、または  $R^{41}$  および  $R^{43}$  の少なくとも1個、または  $R^{51}$ 、 $R^{52}$  および  $R^{66}$  の少なくとも1個が芳香族基であるものが、特にレーザーによる露光が適用される場合、レジストのドライエッチング耐性、耐熱性を向上させる点で好ましい。その他、融点が  $50^{\circ}\text{C}$  以上であり、かつ有機溶媒に対する溶解度の高い酸発生剤も好ましい。

一方前記化合物 (A-1)、(A-2) または (A-3) が、それぞれ

スルホンアミド等の塩基性置換基を有するスルホニル化合物である場合、露光により発生する酸が失活することがある。また、スルホン酸等のアルカリ可溶性の大きい酸性基を有するスルホニル化合物である場合、感光性組成物の未露光部におけるアルカリ可溶性を過度に増大させることがある。従って、これらスルホニル化合物に関しては、本発明で用いる組成物における酸発生剤としての使用が著しく制限されることがある。

酸発生剤の配合量は、好ましくは感光性組成物全体 100 重量部に対して、0.05～30 重量部、より好ましくは 0.1～10 重量部である。

この理由は、酸発生剤の配合量が少なすぎると、酸触媒反応を開始するに十分な酸が発生しないため、発生した酸による触媒反応が進行せず、感光性組成物に十分な感光性が付与されがたい。一方、酸発生剤の配合量が多すぎると、感光性組成物のガラス転移点や塗布性が低下して、得られるレジストパターンの耐熱性や強度などが損なわれるおそれがあるためであり、また、現像後またはエッチング後に残滓が生ずるおそれがあるためである。

また、感光性組成物中の配合量が多すぎると、こうした感光性組成物を特に波長 157 nm の  $F_2$  レーザー光を用いて露光する際に、上記酸発生剤のうちいくつかは露光に用いる波長における吸光度が高いため感光性組成物の透過率を著しく低下させ、均一露光が困難となるからである。

これらの酸発生剤は、単独でまたは 2 種類以上を混合して用いてもよい。

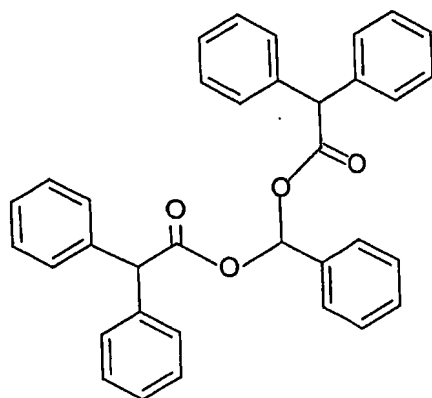
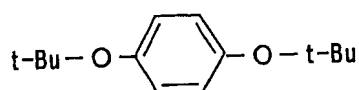
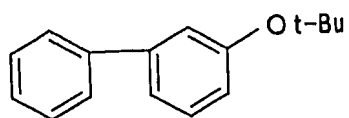
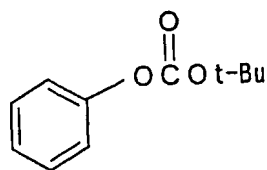
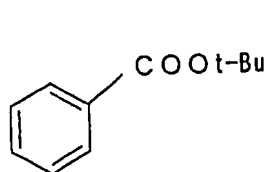
化学増幅型のレジストにおいて、塩基性物質を添加することにより感光性組成物中における酸の拡散する距離を制御し、解像性を上げる方法が知られている。本発明における感光性組成物においても同様の効果が期待される。この場合添加する塩基性物質の量は酸発生剤 100 重量部に対して、好ましくは 0.05～10 重量部、より好ましくは 0.5～5 重量部である。それより少ない場合は十分な効果を生じしめることができず、反対

に多すぎる場合は発生する酸の多くを中和失活させるため、感光性組成物の感度が著しく低下するからである。

本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物には、必要に応じて公知の溶解抑制剤を配合してもよい。溶解抑制剤は含フッ素重合体のアルカリ可溶性を外部からコントロールする働きを有するものである。

溶解抑制剤としては、KrF、ArFレーザー用レジストに用いられているインデンカルボン酸系溶解抑制剤、エーテル系溶解抑制剤、エステル系溶解抑制剤、カーボネート系溶解抑制剤、ステロイド系溶解抑制剤など、公知のものを本発明でも使用できる (Proceedings of SPIE, Vol.920, pp.42(1988)、同 Vol.920, pp.60(1988)、Chemistry and Materials, Vol.12, No.11, pp.3516(2000)、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.8, No.4, pp.623(1995))。

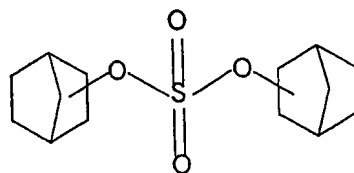
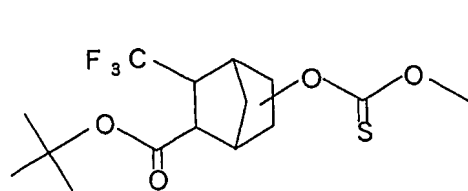
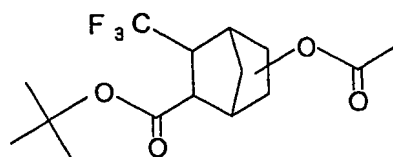
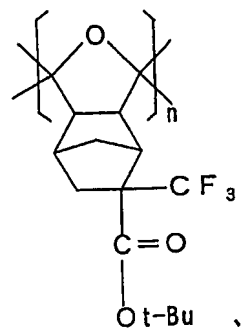
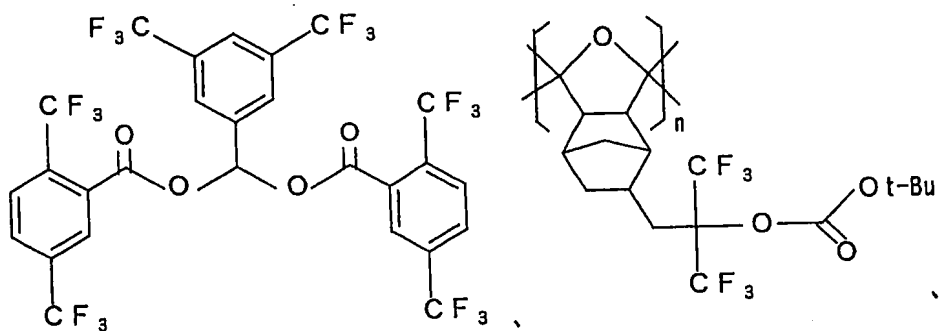
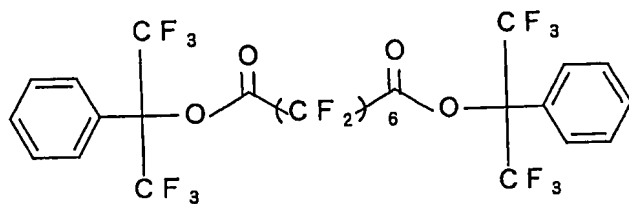
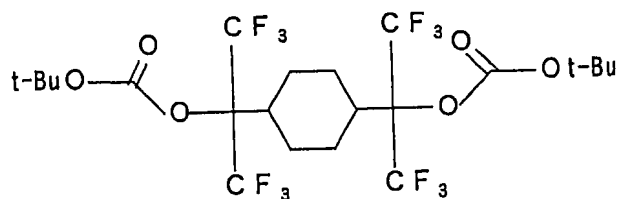
具体的には、



などのほか、*t*-ブチルコレートグルタレートダイマー (*t*-butyl cholate glutarate dimer) などが好ましく。

近年、 $\text{F}_2$ レーザー用レジストとして望ましい種々の溶解抑制剤が提案されており (Proceedings of SPIE, Vol.4690, pp.477(2002)、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.14, No.4, p.669(2001))、これらの溶解抑制剤も本発明に使用できる。

具体的には、つぎの化合物が好ましく例示できる。



溶解抑制剤の配合量は、ベースポリマーとなる含フッ素重合体の特性や得られるレジスト溶液の特性などによって適宜選択すればよいが、一般的には含フッ素重合体に対して約0.1～20重量%、好ましくは約0.1～5重量%である。

つぎに、本発明の微細パターン形成方法に用いる感光性組成物における溶剤について説明する。

本発明で用いる感光性樹脂(感光性組成物)は、アルカリ可溶性樹脂と、 $F_2$ レーザー光などのエネルギー線の照射により酸を発生する化合物(酸発生剤)とを所定の溶媒に溶解することにより調製することができる。

かかる溶媒としては、通常、こうした感光性組成物の溶媒として用いられ得る溶媒であれば、特に限定されるものではないが、例えば、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン(2-ブタノン)、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；ラクトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)等のグリコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等があげられるがこれらに限定されるものではない。

これらの溶媒は、単独で使用しても、2種類以上を混合して混合溶媒として使用してもよい。

また、これらの混合溶媒中には、例えばキシレン、トルエン等の芳香族炭化水素またはエタノール、イソプロピルアルコール(2-プロパノール)等の脂肪族アルコールやこれらから誘導される溶媒を適量含んでいてもよい。

上記の溶媒中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(PGMEA)が好ましい。これは感光性組成物中に微量に残った溶媒が感光性組成物の性能に影響するためであり、PGMEAの沸点、溶解度パラメータ、極性等が好適だからである。

同様にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)の他に乳酸エチルもまたかかる感光性組成物の溶媒として好ましい。

つぎに、本発明のパターン形成方法について図面を参照して説明する。

ここではフッ素樹脂を用いた感光性組成物をポジ型のレジストとして用いた場合について記述する。

図1は、フッ素樹脂を用いた感光性組成物を用いる本発明の微細パターン形成方法を示す断面図である。

まず、図1(a)に示すように基板11にフッ素樹脂を用いた感光性組成物を回転塗布法等によって $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の膜厚で塗布する。

次いで、 $150^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ の所定の温度でプリベーク処理を行って、樹脂層(感光性組成物の層)、すなわちレジスト層12を形成する。

なお、ここで用いられる前記基板としては、例えばシリコンウェハー、表面に各種の絶縁膜、電極および配線などが形成された段差を有するシリコンウェハー、マスクブランクス、GaAs、AlGaAs等のIII-V族化合物半導体ウェハーやII-VI族化合物半導体ウェハー、水晶、石英またはリチウムタンタレート等の圧電体ウェハーなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

つぎに、図1(b)に示すように、レジスト層12に所望のパターンを有するマスク13を介して、矢印15で示す如く $\text{F}_2$ レーザー光などのエネルギー線を照射することによって、特定の領域14を選択的に露光する事によってパターン描画を行なう。

このとき、一般にエネルギー線（あるいは化学放射線）、すなわち、X線、高エネルギー電子線、シンクロトロン放射光、高圧水銀灯の特性線、 $F_2$ 以外のレーザー光等を露光光として用いたり、マスクを用いずに電子線、イオンビーム線等を走査して前記レジスト膜を直接パターン露光することも可能であるが、 $F_2$ レーザーを露光光源として用いた場合に、本発明の効果がもっとも発揮される。

続いて、 $70 \sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 140^\circ\text{C}$ で30秒～10分間程度の露光後ベーキングを行なうことによって、図1（c）に示した様に、レジスト膜の露光領域14に潜像16を形成させる。このとき、露光によって生じた酸が触媒として作用して溶解抑止基（溶解抑止剤）が分解されるため、アルカリ溶解性が上昇しレジスト膜の露光部分がアルカリ水溶液に可溶化する。

次いで露光後ベーキングを行ったレジスト膜12に対してアルカリ水溶液で現像処理を行なうと、レジスト膜12の未露光部分はアルカリ水溶液に対する溶解性が低いため基板に残存するが、一方上述したように露光部分14は現像液に溶解する。

次いで、純水、低級アルコール、またはそれらの混合物などで前記現像液を洗い流したあと、基板を乾燥させることにより、図1（d）に示すような所望のレジストパターン17を形成することができる。

ここではポジ型の化学増幅レジストの場合を示したが、ネガ型レジストに用いた場合にも、露光により発生した酸がアルカリ可溶性樹脂と架橋剤との反応や、置換基の構造を変化させてアルカリ不溶化する反応等に関与するため、上記ポジ型レジストの場合と同様に高い感度でパターンを形成できる等の効果が得られる。

また、ここで用いられるエネルギー線として、 $F_2$ レーザー光を用いた場合について記述したが、ArFレーザー光もまた本発明の微細パターン

形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、K r F レーザー光もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、高エネルギー電子線もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、高エネルギーイオンビームもまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

また、シンクロトロン放射光などから発生するX線もまた本発明の微細パターン形成方法に用いるエネルギー線として好適である。

なお、以上の例では、基板11の上にレジスト膜を形成する場合について説明した。しかし、これはいわゆる基板の上にて限定されるものではなく、基板上の導電膜あるいは絶縁膜など所定の層の上に形成されてもよい。また、かかる基板上に例えばBrewer Science社製のDUV-30、DUV-32、DUV-42、DUV-44のごとき反射防止膜を施すことも可能であるし、基板を密着性向上剤によって処理し、感光性組成物と基板との密着性を向上させることもできる。また、前記基板は半導体基板に限定されるものではなく、電子装置製造用のあらゆる基板を含むことは前述した。

また、このように形成した微細レジストパターンをマスクとして、その下の所定の層をエッチングして導電膜あるいは絶縁膜の所望の微細パターンを形成し、さらに他の工程を重ねて半導体装置など電子装置を製造することができる。これらの工程はよく知られているところであるから、説明は省略する。

つぎに合成例、実施例をあげて本発明のパターン形成法を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

合成例1（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成）

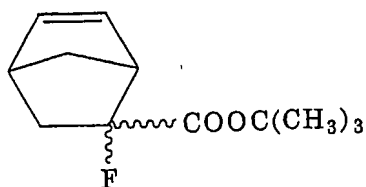
300mLのオートクレープにビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(2-ノルボルネン)10.8g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0gを仕込み、40℃にて12時間、振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.96MPaG(9.8kgf/cm<sup>2</sup>G)から0.87MPaG(8.9kgf/cm<sup>2</sup>G)まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出し濃縮後ヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体7.5gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネンが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は12000であった。

合成例2(テトラフルオロエチレンと-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基含有含フッ素ノルボルネンとの共重合体の合成)

300mLのオートクレープに、下記式の-COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基含有含フッ素ノルボルネン誘導体：



の15.9g、HCFC-141bの140ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)1.0gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分

置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン (TFE) 30.0 g を仕込み、40℃にて12時間、振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.00 MPaG (10.2 kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.94 MPaG (9.6 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体8.5 gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/—COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>基含有含フッ素ノルボルネン誘導体が50/50モル%の共重合体であった。また、GPC分析により数平均分子量は4800であった。

合成例3 (ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-αフルオロアクリレートとの共重合体の合成)

300 mLのオートクレーブに2-ノルボルネン10.8 g、tert-ブチル-αフルオロアクリレート8.0 g、HCFC-141bの140 ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5 gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)36.0 gを仕込み、40℃にて12時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.00 MPaG (10.2 kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.89 MPaG (9.1 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しメタノールで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体15.0 gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果

より、TFE/2-ノルボルネン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが43/33/24モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は14000であった。

合成例4（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

2-ノルボルネン10.8g、*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート5.5g、を用いた以外は合成例3と同様にして反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.00MPaG（10.2kgf/cm<sup>2</sup>G）から0.93MPaG（9.5kgf/cm<sup>2</sup>G）まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例3と同様にポリマーを単離し、共重合体12.1gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが32/57/11モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は9900であった。

合成例5（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンと*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

2-ノルボルネンの10.8g、*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートの9.5gを用いた以外は合成例3と同様にして反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.06MPaG（10.8kgf/cm<sup>2</sup>G）から0.88MPaG（9.0kgf/cm<sup>2</sup>G）まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例3と同様にポリマーを単離し、共重合体19.5gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが31/30/39モル%の共重合体であった。GPC分析により

数平均分子量は15000であった。

合成例6（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

2-ノルボルネン10.8g、tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート10.1gを用いた以外は合成例3と同様にして反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.06MPaG（10.8kgf/cm<sup>2</sup>G）から0.90MPaG（9.2kgf/cm<sup>2</sup>G）まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例3と同様にポリマーを単離し、共重合体20.2gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが28/28/44モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は15000であった。

合成例7（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成）

2-ノルボルネン10.8g、tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート15.6gを用いた以外は合成例3と同様にして反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の1.06MPaG（10.8kgf/cm<sup>2</sup>G）から0.81MPaG（8.3kgf/cm<sup>2</sup>G）まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例3と同様にポリマーを単離し、共重合体24.2gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが13/22/65モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は17000であった。

合成例8（ノルボルネンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-

$\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

2-ノルボルネン 10.8 g、tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートの 16.9 g を用いた以外は合成例 3 と同様にして反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.96 MPaG (9.8 kgf/cm<sup>2</sup>G) から 0.74 MPaG (7.5 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例 3 と同様にポリマーを単離し、共重合体 31.0 g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/2-ノルボルネン/tert-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが 11/19/70 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 23000 であった。

合成例 9 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100 mL のオートクレーブにシクロペンテン 3.4 g、HCFC-141b を 40 mL、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 0.3 g を入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 10.0 g を仕込み、40℃にて 18 時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPaG (8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G) から 0.75 MPaG (7.7 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体 1.5 g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテンが 50/50 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 5700 であった。

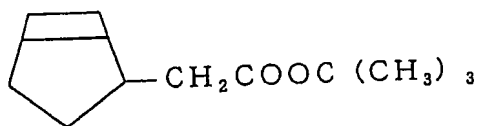
合成例 10 (2, 3ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

シクロペンテンに代えて2, 3ジヒドロフランの3.5gを用いた以外は合成例9と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78MPaG (8.0kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.75MPaG (7.7kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例9と同様にポリマーを単離し、共重合体2.1gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2, 3ジヒドロフランが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は17000であった。

合成例 11 (2-シクロペンテン-1-tert-ブチルアセテートとテトラフルオロエチレンとの共重合体の合成)

100mLのオートクレーブに下記式の2-シクロペンテン-1-tert-ブチルアセテート:



4.6g、HCFC-141bの40ml、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.5gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)10.0gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.98MPaG (10.0kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.96MPaG (9.8kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体

1. 0 gを得た。

この共重合体の組成比は、元素分析の結果より、TFE/2-シクロペンテン-1-tert-ブチルアセテートが50/50モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は1800であった。

合成例12 (2,3-ジヒドロフランとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

500 mLのオートクレーブに2,3-ジヒドロフラン7.0 g、tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート5.8 g、HCFC-225を240 mL、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP)0.8 gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE)40.0 gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.88 MPaG (9.0 kgf/cm<sup>2</sup>G)から0.86 MPaG (8.8 kgf/cm<sup>2</sup>G)まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体11.2 gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/2,3-ジヒドロフラン/tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートが23/33/44モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は1800であった。

合成例13 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

100 mLのオートクレーブにシクロペンテン3.4 g、tert-ブチル- $\alpha$ -フルオロアクリレート1.5 g、HCFC-225の40 mL、

ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(TCP) 0.3 gを入れ、ドライアイス/メタノール液で冷却しながら系内を窒素ガスで充分置換した。ついでバルブよりテトラフルオロエチレン(TFE) 10.0 gを仕込み、40℃にて18時間振とうして反応させた。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78 MPaG (8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.77 MPaG (7.9 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、重合溶液を取り出しヘキサンで再沈殿させ、共重合体を分離した。恒量になるまで真空乾燥を行ない、共重合体2.2 gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/tert-ブチル-αフルオロアクリレートが15.1/39.3/45.6モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は12000であった。

合成例14 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンとtert-ブチル-αフルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン1.7 g、tert-ブチル-αフルオロアクリレート1.5 gを用いた以外は合成例13と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の0.78 MPaG (8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G) から0.74 MPaG (7.6 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。

未反応モノマーを放出したのち、合成例13と同様にポリマーを単離し、共重合体1.7 gを得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>19</sup>F-NMR分析の結果より、TFE/シクロペンテン/tert-ブチル-αフルオロアクリレートが26.7/34.1/39.2モル%の共重合体であった。GPC分析により数平均分子量は14000であった。

合成例 15 (シクロペンテンとテトラフルオロエチレンと *tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートとの共重合体の合成)

シクロペンテン 3.4 g、*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレート 4.5 g を用いた以外は合成例 13 と同様に反応を行なった。反応の進行と共にゲージ圧は反応前の 0.78 MPaG (8.0 kgf/cm<sup>2</sup>G) から 0.75 MPaG (7.7 kgf/cm<sup>2</sup>G) まで低下した。未反応モノマーを放出したのち、合成例 13 と同様にポリマーを単離し、共重合体 3.5 g を得た。

この共重合体の組成比は、<sup>1</sup>H-NMR および <sup>19</sup>F-NMR 分析の結果より、TFE/シクロペンテン/*tert*-ブチル- $\alpha$ フルオロアクリレートが 6.6/51.9/41.5 モル% の共重合体であった。GPC 分析により数平均分子量は 21000 であった。

実験例 1 (157 nm での透明性の評価)

合成例 1 ~ 15 で得た含フッ素重合体の真空紫外吸収スペクトルを測定した。各合成例で得られた含フッ素重合体の 157 nm における 1  $\mu$ m 当たりの吸光度を表 1 に示す。

表 1

	含フッ素重合体	吸光度係数 ( $\mu\text{m}^{-1}$ )
実験例 1	合成例 1	1. 3
	合成例 2	3. 2
	合成例 3	2. 3
	合成例 4	3. 7
	合成例 5	3. 0
	合成例 6	3. 1
	合成例 7	3. 6
	合成例 8	4. 1
	合成例 9	0. 8
	合成例 10	1. 1
	合成例 11	3. 0
	合成例 12	3. 3
	合成例 13	3. 7
	合成例 14	3. 5
	合成例 15	3. 9

#### 実験例 2 (耐ドライエッチング性の評価)

合成例 1～15 で得た含フッ素共重合体の 10 重量% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液を調製し、この溶液をシリコンウェハー上にスピナーを用いて膜厚が約 200 nm となるように塗布した。110℃で1分間プリバークしてシリコン塗板を作製した。なお、この塗板の含フッ素共重合体膜の膜厚を光学式膜厚計 (大日本スクリーン印刷 (株) 製のラムダエース) で測定した。

このシリコン塗板を用い、つぎの条件でエッチング時間 60 秒間でエッチングを行なった。

(エッチング条件)

装置: IEM 型エッチング装置 (東京エレクトロン (株) 製)

圧力: 30 ミリトール

流量: Ar (400 sccm) / C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (11 sccm) / O<sub>2</sub> (8 sccm)

プラズマ条件：2000W、27MHz（上部電極）／1200W、800kHz（下部電極）

Gap：20mm

温度：上部温度30℃、Wall温度40℃、電極温度-20℃

Back Pressure：10トル（center）／35トル（edge）

エッチング後の含フッ素共重合体膜の膜厚を光学式膜厚計（大日本スクリーン印刷（株）製のラムダエース）で測定し、エッチング前の膜厚からエッチング速度を算出した。結果を表2に示す。

比較として、ArFレジスト（住友化学工業（株）製のAX-431）のエッチング速度を同条件で同様にして測定した。また、ArFレジストのエッチング速度を1とし、合成例1～15の含フッ素共重合体のエッチングレート（RIE rate）を算出した。結果を表2に併せて示す。

表 2

	含フッ素重合体	エッチングレート (nm/min)	RIE rate
実験例 2	合成例 1	76.1	0.8
	合成例 2	75.9	0.8
	合成例 3	85.4	0.9
	合成例 4	85.7	0.9
	合成例 5	94.9	1.0
	合成例 6	95.2	1.0
	合成例 7	113.7	1.2
	合成例 8	124	1.3
	合成例 9	76.1	0.8
	合成例 10	85.3	0.9
	合成例 11	88.4	0.93
	合成例 12	95.1	1.0
	合成例 13	106.4	1.12
	合成例 14	114.2	1.2
	合成例 15	152	1.6
	ArFレジスト	95.0	1

### 実験例 3 (ポリマー構造と耐ドライエッチング性の関係式の算出)

#### (1) $N_T$ 、 $N_C$ 、 $N_O$ 、 $N_F$ の算出

合成例 1～15 の含フッ素重合体の各組成比率より、それぞれの重合体について、 $N_T$ 、 $N_C$ 、 $N_O$ 、 $N_F$ を以下の式にて算出した。

$$N_T = (\text{構造単位M 1中の全原子の個数}) \times (\text{M 1の含有モル分率}) + (\text{構造単位M 2中の全原子の個数}) \times (\text{M 2の含有モル分率}) + (\text{構造単位A 1中の全原子の個数}) \times (\text{A 1の含有モル分率})$$

$$N_C = (\text{構造単位M 1中の炭素原子の個数}) \times (\text{M 1の含有モル分率}) + (\text{構造単位M 2中の炭素原子の個数}) \times (\text{M 2の含有モル分率}) + (\text{構造単位A 1中の炭素原子の個数}) \times (\text{A 1の含有モル分率})、$$

$$N_O = (\text{構造単位M 1中の酸素原子の個数}) \times (\text{M 1の含有モル分率}) + (\text{構造単位M 2中の酸素原子の個数}) \times (\text{M 2の含有モル分率}) + (\text{構造単位A 1中の酸素原子の個数}) \times (\text{A 1の含有モル分率})$$

$N_F$ については、ポリマー主鎖と環構造を形成する炭素原子に結合したフッ素原子のみに着目し、同様に、

$$N_F = (\text{構造単位M 1中の上記フッ素原子の個数}) \times (\text{M 1の含有モル分率}) + (\text{構造単位M 2中の上記フッ素原子の個数}) \times (\text{M 2の含有モル分率}) + (\text{構造単位A 1中の上記フッ素原子の個数}) \times (\text{A 1の含有モル分率})$$

から求めた。

#### (2) パラメーター (X-1) の算出

上記、各ポリマーについての $N_T$ 、 $N_C$ 、 $N_O$ 、 $N_F$ を数式：

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2)$$

の関係式に代入し各ポリマーのパラメーター値を算出した。

(1)、(2)で算出した値および実験例2で得たRIE rateを表3にまとめた。

表 3

重合体	$N_T$	$N_c$	$N_o$	$N_F$	$\frac{N_T}{N_c - N_o + 4N_F^2}$	RIE rate
合成例 1	11.5	4.5	0	2	0.56	0.8
合成例 2	19	7	1	2.5	0.61	0.8
合成例 3	13.23	4.85	0.48	1.96	0.67	0.9
合成例 4	13.92	5.5	0.22	1.39	1.07	0.9
合成例 5	15.15	5.45	0.78	1.63	0.99	1.0
合成例 6	15.18	5.6	0.88	1.56	1.08	1.0
合成例 7	18.17	6.35	1.3	1.17	1.73	1.2
合成例 8	18.59	6.45	1.4	1.14	1.81	1.3
合成例 9	9.5	4.85	0.84	2	0.47	0.8
合成例 10	8.5	3	0.5	2	0.46	0.9
合成例 11	18	6.5	1	2	0.83	0.93
合成例 12	14.25	4.86	1.21	1.36	1.29	1.0
合成例 13	15.59	5.46	0.91	1.06	1.72	1.12
合成例 14	14.27	4.98	0.78	1.46	1.12	1.2
合成例 15	15.86	5.63	0.83	0.68	2.11	1.6

## (3) 耐ドライエッチング性との関係式の算出

各ポリマーについて、(2)で算出した $N_T / (N_c - N_o + 4N_F^2)$ の値を横軸(x軸)に、それぞれについての耐ドライエッチング性(RIE rate)を縦軸(y軸)にプロットした。結果を図2に示す。

図2のグラフより良好な比例関係を有することがわかった。また、グラフより関係式として、

$$[\text{RIE rate}] = 0.358 \frac{N_T}{N_c - N_o + 4N_F^2} + 0.629$$

が導かれる。

## 実験例 4

合成例 12 で得た含フッ素共重合体 100 重量部に光酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムトリフレート 5 重量部を添加し、PGMEAに溶解して調製した感光性組成物の溶液をシリコンウェハー上にスピンコー

ターを用いて塗布し、 $110^{\circ}\text{C}$ で90秒間乾燥して厚さ $0.11\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

このレジスト膜に対し $\text{F}_2$ レーザー光（波長 $157\text{nm}$ ）を用い、 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 角（ $1\text{cm}^2$ ）のスポットにフレイム露光を行なった。露光後、熱板上で $110^{\circ}\text{C}$ で90秒間の加熱を施し、2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液による現像処理を行なった。

以上のフレイム露光・加熱・現像処理を $\text{F}_2$ レーザー光の露光量を $0.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ から $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ に変化させて同様に行なったところ、 $2.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で $1\text{cm}^2$ のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例12で得られた含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることがわかった。

$\text{F}_2$ レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いて上記操作を繰り返した。その結果、 $21.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $180\text{nm}$ の微細パターンを作製することができた。このことから、合成例12で得たフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることがわかった。

#### 実験例5

合成例12で得た含フッ素共重合体に代えて、合成例14で得た含フッ素共重合体を用いたほかは実験例4と同様にして感光性組成物を調製し、レジスト膜を形成し、 $\text{F}_2$ レーザー光によるフレイム露光・加熱・現像処理を行なった。

その結果、 $2.5\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の露光量で $1\text{cm}^2$ のスポットが完全に溶解した。このことから、合成例14で得た含フッ素共重合体はポジ型レジストとして機能し得る感度を有していることがわかった。

$\text{F}_2$ レーザーを光源とする縮小投影露光装置を用いて上記操作を繰り返した。その結果、 $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で $180\text{nm}$ の微細パターン

を作製することができた。このことから、合成例 14 で得られたフッ素樹脂はポジ型レジストとして機能し得る解像性を有していることがわかった。

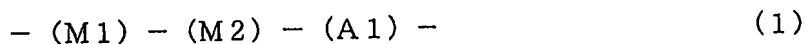
#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、短波長の光に対し透明性の高い特定の含フッ素重合体を用いた実用性の高い感光性組成物をレジストとして用いることにより、 $F_2$  レーザー光のような短波長の露光光に対して高解像度の微細パターンを形成することができる。

## 請求の範囲

1. 基板あるいは基板上の所定の層の上に、少なくとも、光の照射により酸を発生する化合物と含フッ素重合体とを含む感光性組成物を用いて感光性層を形成する工程と、前記感光性層の所定の領域にエネルギー線を照射して露光する工程と、前記露光後の感光性層を熱処理する工程と、前記熱処理後の感光性層を現像処理して、前記感光性層に露光部分または未露光部分を選択的に除去して微細パターンを形成する工程とを含む微細レジストパターン形成方法であって、

該含フッ素重合体が、式(1)：



(式中、

構造単位M1は含フッ素単量体に由来する構造単位であって、ポリマー主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子が結合した構造単位、

構造単位M2はポリマー主鎖に脂肪族環構造を有する構造単位、

構造単位A1は構造単位M1およびM2と共重合可能な単量体に由来する構造単位であり、

構造単位M1、M2およびA1のいずれか少なくとも一つに酸反応性の官能基Yを有する)で示され、構造単位M1を1～99モル%、構造単位M2を1～99モル%、構造単位A1を0～98モル%含む含フッ素重合体であって、かつ

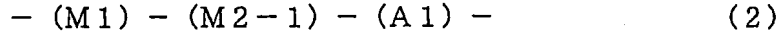
含フッ素重合体を構成する全原子の組成平均原子数を $N_T$ 、炭素原子の組成平均原子数を $N_C$ 、酸素原子の組成平均原子数を $N_O$ 、含フッ素重合体を構成するフッ素原子のうちポリマー主鎖と脂肪族環構造を形成する炭素原子に結合したフッ素原子の組成平均原子数を $N_F$ としたとき、

数式 (X) :

$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 2.0 \quad (X)$$

の関係を満たすことを特徴とする微細レジストパターン形成方法。

2. 含フッ素重合体が式 (2) :



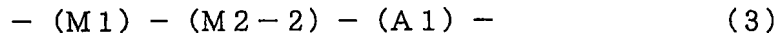
(式中、

構造単位 M2-1 はポリマー主鎖に脂肪族単環構造を有する構造単位、

構造単位 M1、A1 は式 (1) と同じであり、

構造単位 M1、M2-1 および A1 のいずれか少なくとも一つに酸反応性の官能基 Y を有する) で示され、構造単位 M1 を 1~99 モル%、構造単位 M2-1 を 1~99 モル%、構造単位 A1 を 0~98 モル% 含む含フッ素重合体である請求の範囲第 1 項記載の微細レジストパターン形成方法。

3. 含フッ素重合体が、式 (3) :



(式中、

構造単位 M2-2 はポリマー主鎖に脂肪族複環構造を有する構造単位であって、脂肪族環構造を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも 1 つのフッ素原子および/または炭素数 1~10 のエーテル結合を含んでも良い含フッ素アルキル基が結合した構造単位、

構造単位 M1、A1 は式 (1) と同じであり、

構造単位 M1、M2-2 および A1 のいずれか少なくとも一つに酸反応性の官能基 Y を有する) で示され、構造単位 M1 を 1~99 モル%、構造単位 M2-2 を 1~99 モル%、構造単位 A1 を 0~98 モル% 含む含フッ素重合体である請求の範囲第 1 項記載の微細レジストパターン形成方法。

4. 構造単位M 1が炭素数2または3の含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位であって、主鎖を形成する炭素原子のいずれかに少なくとも1つのフッ素原子が結合した単量体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する構造単位である請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
5. 構造単位M 1がテトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体に由来する構造単位である請求の範囲第4項記載の微細レジストパターン形成方法。
6. 含フッ素重合体の各原子が、数式(X 2) :
 
$$N_T / (N_C - N_O + 4 N_F^2) \leq 1.50 \quad (X 2)$$
 の関係を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
7. 前記エネルギー線としてF<sub>2</sub>レーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
8. 前記エネルギー線としてArFレーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
9. 前記エネルギー線としてKrFレーザー光を用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
10. 前記エネルギー線として高エネルギー電子線を用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
11. 前記エネルギー線として高エネルギーイオンビームを用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパ

ターン形成方法。

12. 前記エネルギー線としてエックス線を用いることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の微細レジストパターン形成方法。
13. 基板あるいは基板上の所定の層の上に、請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の方法により微細レジストパターンを形成したあと、この微細レジストパターンを介して前記基板あるいは前記所定の層をエッチングすることにより所望の回路パターンを形成することを特徴とする微細回路パターン形成方法。

1/2

FIG. 1(a)

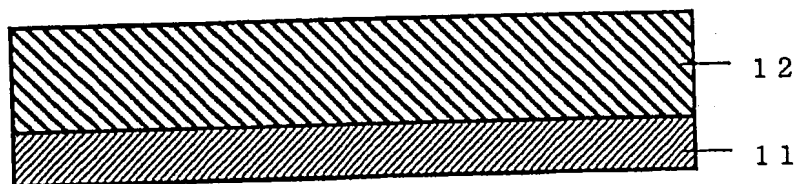


FIG. 1(b)

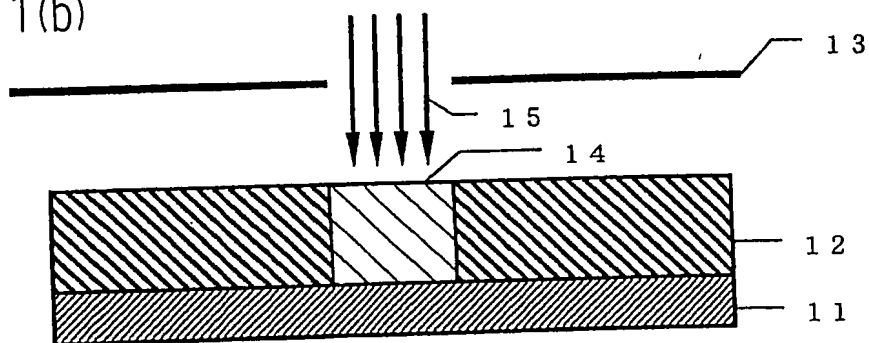


FIG. 1(c)

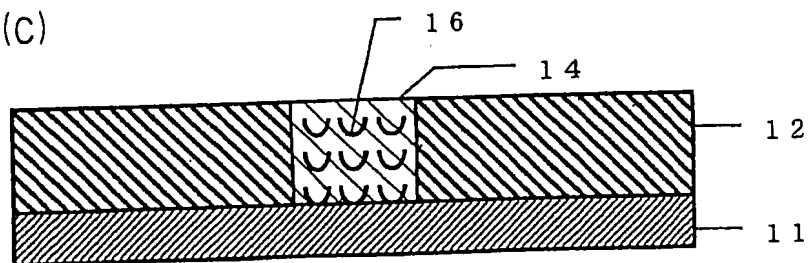
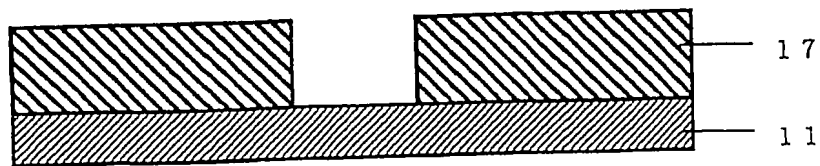
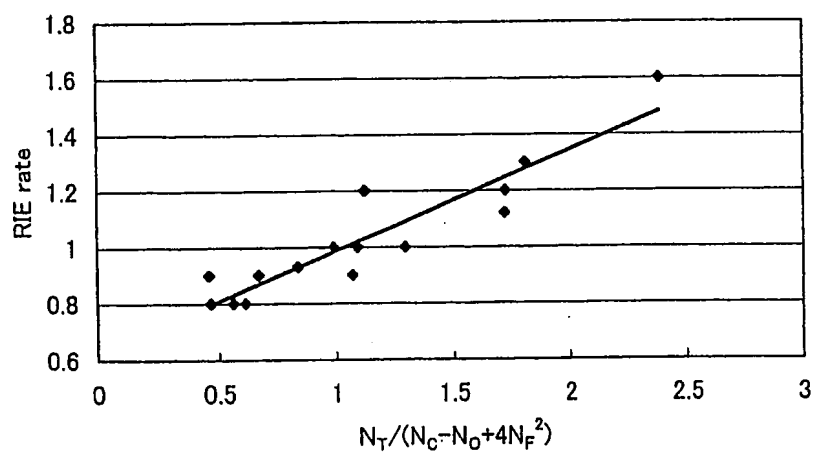


FIG. 1(d)



2/2

FIG. 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-169287 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 June, 2002 (14.06.02), Claims & KR 2002042503 A	1-13
P, X	JP 2002-155117 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 May, 2002 (28.05.02), Claims (Family: none)	1-13
P, X	JP 2001-296662 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims & JP 2001-350263 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:          "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance          "E" earlier document but published on or after the international filing date          "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)          "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means          "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention          "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone          "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art          "&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
10 January, 2003 (10.01.03)

Date of mailing of the international search report  
28 January, 2003 (28.01.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/10243

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-81141 A (Hyundai Electronics Industries Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Claims & US 6387589 B1 & KR 2001018076 A	1-13
Y	WO 00/67072 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 09 November, 2000 (09.11.00), Claims & JP 2002-543469 A & EP 1183571 A & AU 200046781 A & CN 1357116 A & KR 2002012206 A	1-13
Y	WO 00/17712 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims & JP 2002-525683 A & EP 1131677 A & AU 9960560 A & CN 1319199 A	1-13

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/10243

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> G03F 7/039, H01L 21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>1</sup> G03F 7/00-7/42, H01L 21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用了た電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2002-169287 A (富士写真フイルム株式会社) 2002.06.14, 【特許請求の範囲】 & KR 2002042503 A	1-13
P, X	JP 2002-155117 A (信越化学工業株式会社) 2002.05.28, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-13
P, X	JP 2001-296662 A (旭硝子株式会社) 2001.10.26, 【特許請求の範囲】 & JP 2001-350263 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献。

国際調査を完了した日

10.01.03

国際調査報告の発送日

2801.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山鹿 勇次郎



2M 9223

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-81141 A (現代電子産業株式会社) 2001. 03. 27, 【特許請求の範囲】 & US 6387589 B1 & KR 2001018076 A	1-13
Y	WO 00/67072 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2000. 11. 09, Claims & JP 2002-543469 A & EP 1183571 A & AU 200046781 A & CN 1357116 A & KR 2002012206 A	1-13
Y	WO 00/17712 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2000. 03. 30, Claims & JP 2002-525683 A & EP 1131677 A & AU 9960560 A & CN 1319199 A	1-13